



KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

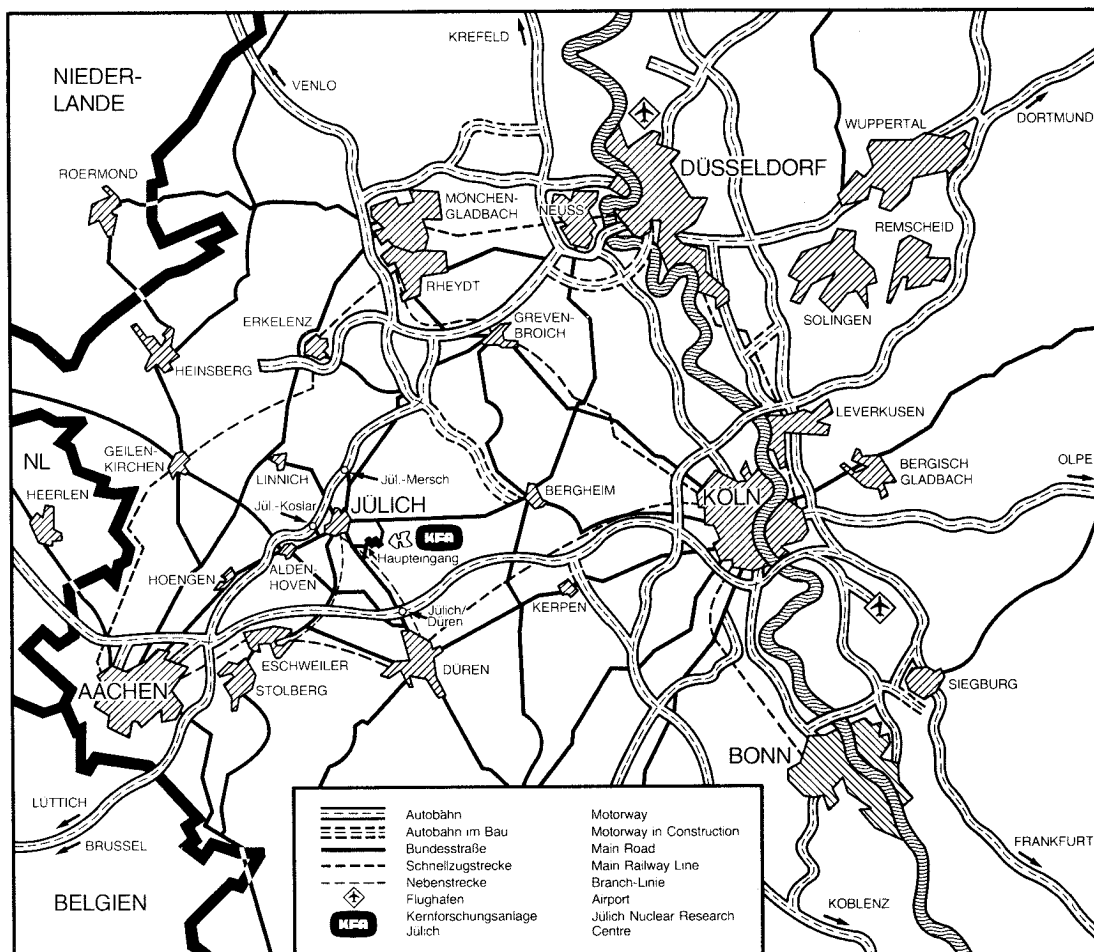
Institut für Festkörperforschung

**Neutronenstreuexperimente und Messung
des spezifischen Widerstands zur Unter-
suchung der Kristallfeld-Grundzustände in
Seltene-Erd-Hexaboriden**

von

Wolfgang Neuhaus

Jül-2165
November 1987
ISSN 0366-0885



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2165
 Institut für Festkörperforschung Jülich-2165

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d

**Neutronenstreuexperimente und Messung
des spezifischen Widerstands zur Unter-
suchung der Kristallfeld-Grundzustände in
Seltene-Erd-Hexaboriden**

von

Wolfgang Neuhaus

ABSTRACT

By means of magnetic neutron scattering and resistivity measurements the rare earth hexaborides $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ and $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ were investigated to determine the splitting of the crystal field ground states in the magnetically ordered state. In all three systems a splitting of the ground state was observed which amounts to about 2 meV in the full compounds ($x = 1$). In diluted systems ($x < 1$) the splitting is reduced, as the 4f-electron interaction is diminished as a consequence of an enlarged average 4f-electron distance. In case of PrB_6 and NdB_6 we were able to establish the dispersive character of the splittings which indicates the collective origine of the excitations (magnons).

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
2. Zur Physik der Seltenen-Erd-Hexaboride	3
2.1. Übersicht	3
2.2. Das freie SE-Ion	4
2.3. Kristallfeldaufspaltung	7
2.4. Wechselwirkung mit Leitungselektronen	18
2.5. Weitere Wechselwirkungen	21
2.6. Ausblick auf die Experimente	22
3. Experimentelles	26
3.1. Probenpräparation	26
3.2. Neutronenstreuexperimente	28
3.3. Messung des elektrischen Widerstands	40
4. Ergebnisse	47
4.1. Neutronenstreuung	47
4.2. Spezifischer Widerstand	64
5. Diskussion	69
6. Zusammenfassung	78
Anhang A.	79
Anhang B.	84

Verzeichnis der benutzten Abkürzungen

DDWQ	Doppelt differentieller Wirkungsquerschnitt
SE	Seltene Erde(n)
FWHM	Volle Linienbreite bei halbem Maximum
HWHM	Halbe Linienbreite bei halbem Maximum
m_n	Neutronenmasse
m_e	Elektronenmasse
μ_B	Bohr'sches Magneton
Θ_D	Debye-Temperatur

$$1 \text{ meV} \cong 11,6 \text{ Kelvin}$$

1. Einleitung

Die Erforschung der magnetischen Eigenschaften von Metallen ist nach wie vor von großer Bedeutung in der festkörperphysikalischen Grundlagenforschung. Neben das rein akademische Interesse tritt dabei in jüngster Zeit zunehmend das Bestreben, durch ein fundiertes Verständnis der mikroskopischen magnetischen Phänomene die Basis für eine gezielte Entwicklung magnetischer Werkstoffe zu schaffen, denen im Rahmen einer Vielzahl zukunftsweisender Technologien zentrale Bedeutung zukommt - man denke nur an die Verwendungsmöglichkeit als Datenspeichermedium.

Die Seltenen-Erd-Metalle, deren magnetische Eigenschaften auf einer teilgefüllten 4f-Schale beruhen, sind in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren zum Gegenstand intensiver Forschungstätigkeit geworden, sei es als Komponente in metallischen Legierungen wie bei dem hartmagnetischen Material $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ oder als Bestandteil von keramischen Werkstoffen mit den Hochtemperatursupraleitern $\text{SE Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ als herausragendes Beispiel.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung von magnetischen Anregungen in den Seltenen-Erd-Hexaboriden CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 . Dabei wurden mit der Neutronenstreuung und der Messung des spezifischen elektrischen Widerstands zwei in ihrem Wesen völlig verschiedenartige Meßmethoden angewandt. Die untersuchten Legierungen gehören zur Klasse metallischer SE-Verbindungen, bei denen nicht eindeutig geklärt ist, inwieweit die Leitungselektronen die für den Magnetismus verantwortlichen 4f-Elektronen und deren Kopplung untereinander beeinflussen. In diesem Zusammenhang wurde von der interessanten Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander zu reduzieren, indem man die SE-Atome partiell durch unmagnetisches Lanthan substituiert, so daß man verdünnte magnetische Momente in Metallen studieren kann. Dabei treten interessante Phänomene wie der Kondoeffekt, Spinglaseffekte und Verlust oder Verstärkung der magnetischen Momente auf.

Abschließend soll ein kurzer Überblick über den Aufbau dieser Arbeit gegeben werden. In dem dieser Einleitung folgenden 2. Kapitel werden, aufbauend auf eine Darstellung der elementaren Eigenschaften freier SE-Ionen, grundlegende theoretische Aspekte zur Beschreibung von SE-Ionen als Bestandteil eines Festkörpers behandelt, in erster Linie die Kristallfeldaufspaltung sowie weitere wichtige Wechselwirkungsmechanismen. Im 3. Kapitel folgt eine Beschreibung der experimentellen Durchführung der Messungen unter Berücksichtigung der Besonderheiten der verwendeten Meßtechniken und der sich daraus ergebenden Auswerteverfahren. Während das 4. Kapitel der Darstellung der experimentellen Resultate dient, wird im 5. Kapitel der Versuch unternommen, die aus den Neutronenstreuemessungen einerseits und den Messungen des spezifischen Widerstands andererseits gewonnenen Ergebnisse zu einem einheitlichen Bild zusammenzufügen.

2. Zur Physik der Seltenen-Erd-Hexaboride

2.1. ÜBERSICHT

Die Reihe der SE-Hexaboride bildet eine von insgesamt sechs Familien von SE-Boriden (SEB_2 , SEB_4 , SE_2B_5 , SEB_6 , SEB_{12} und $\text{SEB}_{\sim 66}$), die sich strukturell durch ihre Bor-Basiseinheiten unterscheiden [1]. Im Fall der Hexaboride, deren Kristallstruktur bereits 1932 mittels Röntgenstrukturanalyse als kubisch raumzentriertes CsCl-Gitter identifiziert wurde [2], werden die Plätze der Cl-Ionen von B_6 -Oktaedern eingenommen, die über ihre sechs Ecken in alle drei Raumrichtungen durch je eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind, während die SE-Ionen auf den Cs-Plätzen in den Würfelmitten eingebettet sind (siehe Abb. 2.1).

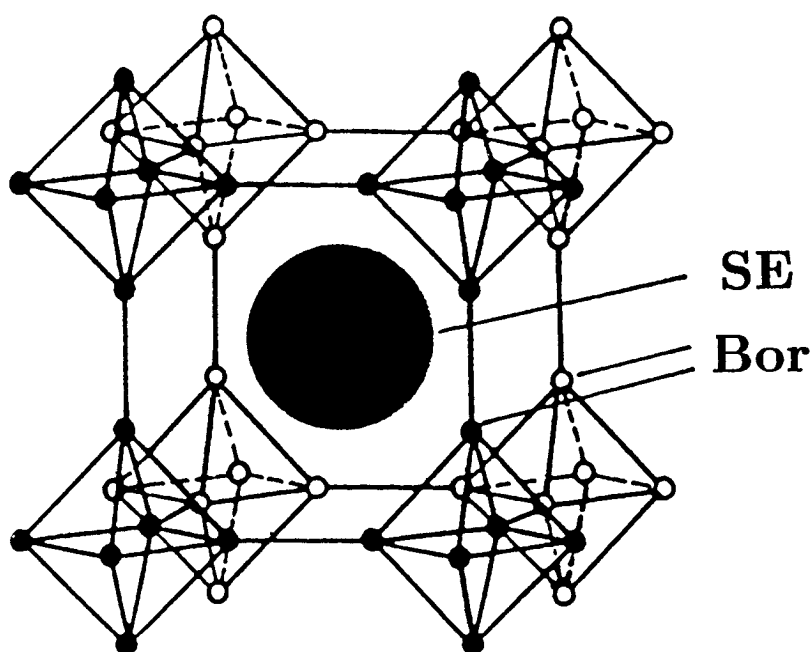


Abb. 2.1 : Die Gitterzelle der SE-Hexaboride

Wegen der relativ großen Starrheit der Bor-Oktaeder hängt die Fähigkeit, Hexaboride zu bilden, stark von den geometrischen Eigenschaften der SE ab. Die schweren SE (Ho bis Lu) können wegen ihrer aufgrund der Lanthanidenkontraktion

verkleinerten Ionenradien nur durch Fremdmetailatome größerer Ausdehnung (La, Yb, Ca) in ihren Hexaboriden stabilisiert werden [1] [3] [4]. Dagegen existieren die in dieser Arbeit behandelten drei leichtesten SE-Hexaboride sowohl in der "vollen Compound" (CeB_6 , PrB_6 und NdB_6) als auch unter beliebig starker Verdünnung der SE-Ionen mit dem chemisch sehr ähnlichen, aber unmagnetischen Lanthan ($\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$). Die Gitterparameter liegen bei Raumtemperatur zwischen 4,13 Å und 4,16 Å.

Die elektronische Struktur aller Hexaboride ist durch ein Elektronendefizit des Bor-Untergitters gekennzeichnet. Zu dessen Stabilisierung tragen pro Einheitszelle zwei Elektronen der in allen Hexaboriden (mit Ausnahme von EuB_6 und YbB_6) dreiwertigen SE-Ionen bei, so daß in der Regel ein Leitungselektron pro Einheitszelle zur Verfügung steht. Man weiß aus selbstkonsistenten Bandrechnungen [5–11], die für LaB_6 auch experimentell bestätigt wurden [12], daß das Leitungsband hauptsächlich durch die 5d-Orbitale der SE-Atome gebildet wird. Der spezifische elektrische Widerstand von LaB_6 beträgt bei Raumtemperatur ca. $9 \mu\Omega\text{cm}$, die effektive Elektronenmasse $m^* = 0,62 m_0$ [13].

Die Reihe der SEB_6 -Verbindungen bietet die Möglichkeit zum Studium einer Vielzahl physikalisch interessanter Eigenschaften. Während das YbB_6 diamagnetisch ist und PrB_6 , NdB_6 , GdB_6 , TbB_6 und DyB_6 antiferromagnetisch ordnen, ist EuB_6 ein ferromagnetischer Halbleiter mit einem Halbleiter-Metall-Übergang bei tiefen Temperaturen [1]. YB_6 ist ein Supraleiter mit relativ hoher Sprungtemperatur ($T_c = 7,1 \text{ K}$) [14], während LaB_6 sich durch hervorragende Emittereigenschaften auszeichnet und daher z.B. als Kathode im Elektronenmikroskop verwendet wird [15]. SmB_6 ist ein zwischenvalentes System [16], an CeB_6 wurde der Kondo-Effekt studiert [17]. Im folgenden sollen insbesondere die magnetischen Eigenschaften der SEB_6 -Verbindungen diskutiert werden.

2.2. DAS FREIE SE-ION

Die Reihe der SE von La bis Lu ($Z = 57$ bis 71) weist die atomare Konfiguration $(\text{Xe})4f^n 5d^1 6s^2$ auf, ist also durch eine sukzessive Auffüllung der 4f-Schale charakterisiert. Alle diese Elemente sind aufgrund ihrer identischen Valenzelektronenkonfiguration chemisch sehr ähnlich, so daß man sie im Festkörper gegeneinander austauschen kann, ohne die Bindungsverhältnisse wesentlich zu ändern.

Die teilgefüllte 4f-Schale ist Ursache für die magnetischen Eigenschaften der SE. Dabei ist der Zustand der 4f-Schale durch den Gesamtdrehimpuls J charakterisiert, der aus der Kopplung von Gesamtbahndrehimpuls L und Gesamtspin S hervorgeht. Gemäß den Hund'schen Regeln entstehen dabei sogenannte $|JM\rangle$ -Multipletts (siehe Abb. 2.2), die $(2J+1)$ -fach entartet sind, wobei der Hund'sche Grundzustand für die leichten SE ($n < 7$) durch $J = |L - S|$, für die schweren SE ($n \geq 7$) durch $J = |L + S|$ gegeben ist.

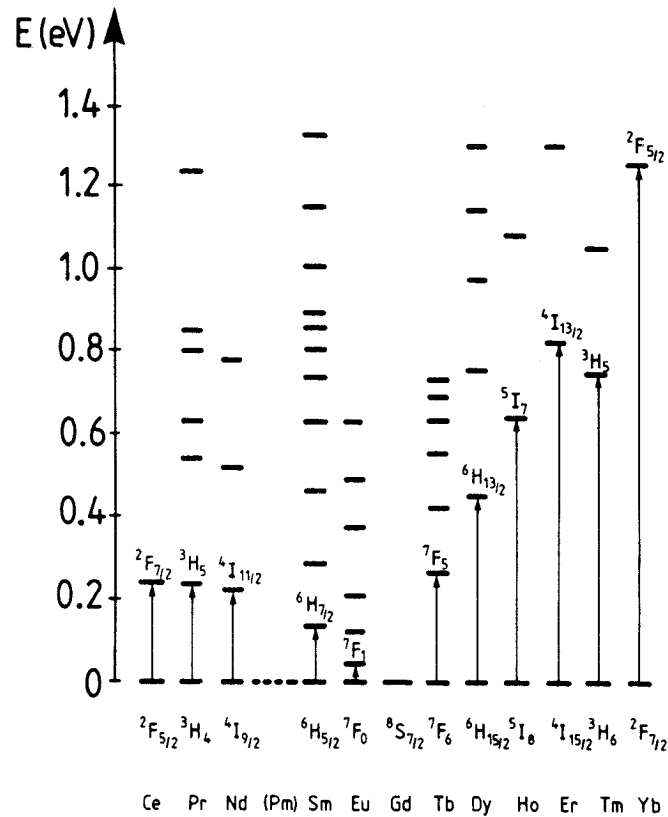


Abb. 2.2: Niveauschema für die niedrig liegenden Multipletts von SE^{3+} -Ionen; die mit Neutronenstreuung beobachtbaren Übergänge sind mit Pfeilen gekennzeichnet (nach [18]).

Der Abstand zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand beträgt einige Zehntel eV, das entspricht einigen tausend Kelvin, so daß bei tiefer Temperatur die magnetischen Eigenschaften des Systems vom Grundzustandsmultiplett mit dem magnetischen Moment $\underline{\mu} = \mu_B(L + 2S)$ und dem effektiven Moment $\mu_B g_J \sqrt{J(J+1)}$ bestimmt sind; dabei bezeichnet $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ den Landé'schen g-Faktor. In Tab. 1 sind wichtige ionische und magnetische Eigenschaften der SE-Ionen zusammengestellt; der de Gennes-Faktor $(g_J - 1)^2 J(J+1)$ ist ein Maß für die Stärke von Spin-Spin-Wechselwirkungen.

	Anzahl der 4f-Elektronen	S	L	J	g_J	$g_J \sqrt{J(J+1)}$	$g_J J$	$(g_J - 1)^2 J(J+1)$	σ_{tot} [barn]
La ³⁺ , Ce ⁴⁺	0	0	0	0	0	0.	0.	0.	0.
Ce ³⁺ , Pr ⁴⁺	1	1/2	3	5/2	6/7	2.535	2.143	0.179	3.913
Pr ³⁺	2	1	5	4	4/5	3.578	3.200	0.800	7.790
Nd ³⁺	3	3/2	6	9/2	8/11	3.618	3.273	1.841	7.968
Pm ³⁺	4	2	6	4	3/5	2.683	2.400	3.200	4.382
Sm ³⁺	5	5/2	5	5/2	2/7	0.845	0.714	4.464	0.435
Eu ³⁺ , Sm ²⁺	6	3	3	0	0	0.	0.	0.	0.
Gd ³⁺ , Eu ²⁺	7	7/2	0	7/2	2	7.937	7.000	15.750	38.344
Tb ³⁺	8	3	3	6	3/2	9.721	9.000	10.500	57.516
Dy ³⁺	9	5/2	5	15/2	4/3	10.646	10.000	7.083	68.978
Ho ³⁺	10	2	6	8	5/4	10.607	10.000	4.500	68.471
Er ³⁺	11	3/2	6	15/2	6/5	9.581	9.000	2.550	55.872
Tm ³⁺	12	1	5	6	7/6	7.561	7.000	1.167	34.793
Yb ³⁺ , Tm ²⁺	13	1/2	3	7/2	8/7	4.536	4.000	0.321	12.520
Lu ³⁺ , Yb ²⁺	14	0	0	0	0	0.	0.	0.	0.

Tab. 1: Ionische und magnetische Eigenschaften von SE-Ionen

In Abb. 2.3 ist am Beispiel des Gd³⁺-Ions die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit der 4f-Elektronen dargestellt, wie sie Freeman und Watson [19] aus selbstkonsistenten, nichtrelativistischen Hartree-Fock-Gleichungen berechneten. Die 4f-Schale mit einem Radius von ca. 0,3 Å liegt noch innerhalb der aufgefüllten 5s- und 5p-Orbitale sowie innerhalb der weitgehend delokalisierten 5d- und 6s-Schale. Damit findet im Festkörper praktisch kein Überlapp zwischen den 4f-Elektronen von benachbarten Atomen statt; die lokalen magnetischen Eigenschaften der nach außen abgeschirmten 4f-Schale bleiben weitgehend erhalten.

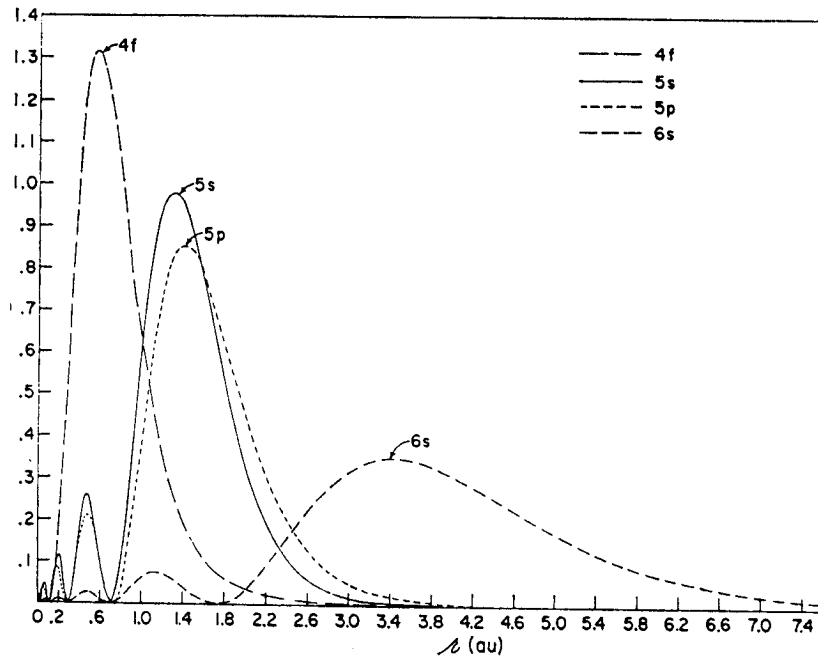


Abb. 2.3: Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die 4f-, 5s-, 5p- und 6s-Elektronen von Gd^{3+}

2.3. KRISTALLFELDAUFSPALTUNG

Beim Einbau der SE-Ionen in einen Festkörper wird die $(2J+1)$ -fache Entartung der Hund'schen Zustände teilweise aufgehoben. Dieser als Kristallfeldaufspaltung bezeichnete Effekt läßt sich bei Isolatoren recht gut durch die Gradientenmikroskopischer elektrischer Felder erklären, die durch unvollständig abgeschirmte Ladungen der benachbarten Rumpfatome entstehen und mit den elektrischen Multipolen der asymmetrischen 4f-Ladungsdichteverteilung wechselwirken. Dagegen ist der Kristallfeldeffekt bei Metallen mangels realistischer Modelle noch nicht befriedigend beschreibbar, da hierbei nach derzeitigem Erkenntnisstand weitere Ursachen zu berücksichtigen sind, z.B. der Einfluß der Leitungselektronen.

Zur quantenmechanischen Beschreibung des Kristallfeldeffekts schreibt man den Hamiltonoperator der 4f-Elektronen als

$$(2.1) \quad \tilde{H} = \tilde{H}_{kin} + \tilde{H}_{coul} + \tilde{H}_{LS} + \tilde{H}_{KF} \quad ,$$

wobei $\tilde{H}_{kin}$ und $\tilde{H}_{coul}$ die kinetische bzw. die Coulomb-Energie bezeichnen,

während

$$(2.2) \quad \tilde{H}_{LS} = \frac{\hbar^2}{2m_e^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\tilde{L} \tilde{S})$$

die Spin-Bahn-Kopplung und $\tilde{H}_{KF}$ den Einfluß des Kristallfeldes beschreibt; in (2.2) bezeichnet V das Coulombpotential des Atomkerns und r den Elektron-Kern-Abstand.

Für die relative Stärke der Wechselwirkungen $\tilde{H}_{LS}$ und $\tilde{H}_{KF}$ ist die geringe Ausdehnung der 4f-Schale (vgl. Abb. 2.3) von ausschlaggebender Bedeutung. Da nämlich die Größe r in (2.2) relativ klein ist, ist die Spin-Bahn-Kopplung mit der erwähnten Größenordnung von einigen tausend Kelvin relativ stark. Dagegen ist die Kristallfeldaufspaltung vergleichsweise schwach (etwa um einen Faktor 10 geringer), da das auf die 4f-Elektronen wirkende elektrische Feld reziprok zum Abstand zwischen 4f-Elektronen und den felderzeugenden Ladungen der Nachbaratome ist. Somit wird die LS-Kopplung durch den Kristallfeldeffekt nicht zerstört, der Gesamtdrehimpuls J bleibt eine gute Quantenzahl. Das Kristallfeld kann daher gemäß

$$\tilde{H} = \tilde{H}_0 + \tilde{H}_{KF}$$

als Störung betrachtet werden, welche zu einer Aufspaltung der Hund'schen Zustände mit festem J führt. In dieser Hinsicht unterscheiden sich die SE von den Übergangsmetallen, bei denen $\tilde{H}_{KF}$ groß gegenüber $\tilde{H}_{LS}$ ist [20].

Im folgenden soll der Kristallfeld-Hamiltonoperator $\tilde{H}_{KF}$ einer näheren Betrachtung unterzogen werden. Ausgangspunkt hierfür ist das elektrostatische Potential $V_{KF}(\underline{r})$, welches durch eine umgebende Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ aufgebaut wird, so daß

$$(2.3) \quad V_{KF}(\underline{r}) = \int \frac{\rho(\underline{R})}{|\underline{r} - \underline{R}|} d^3 R \quad .$$

Ein einfaches, jedoch recht grobes Modell zur Beschreibung der Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ ist das Punktladungsmodell, welches jedem der k benachbarten Gitterplätze des SE-Ions eine effektive Ladung q_j zuordnet, so daß

$$(2.4) \quad \rho(\underline{R}) = \sum_{j=1}^k q_j \delta(\underline{R} - \underline{R}_j)$$

und damit

$$(2.5) \quad V_{KF}(\underline{r}) = \sum_{j=1}^k \frac{q_j}{|\underline{r} - \underline{R}_j|} \quad .$$

Der Ausdruck (2.5) wurde von Hutchings in [21] mit relativ hohem Rechenaufwand in kartesischen Koordinaten berechnet. Da die Voraussetzung streng lokalisierter Ladungen in Metallen nicht zutrifft, ist das Punktladungsmodell zur Beschreibung der Verhältnisse in Metallen nur bedingt geeignet und zur Berücksichtigung metallischer Effekte entsprechend zu modifizieren. Eine anschauliche Darstellung des Punktladungsmodells ist in Abb. 2.4 gegeben.

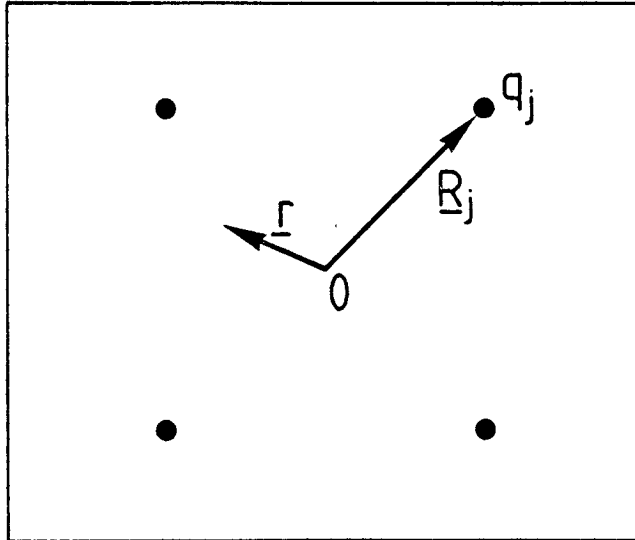


Abb. 2.4 :

Das Punktladungsmodell für einen kubischen Kristall mit dem betrachteten SE-Ion im Ursprung, dem Ortsvektor $\underline{R}_j$ der kristallfelderzeugenden Ladung q_j und dem Ortsvektor $\underline{r}$ der Ladung, auf die das Kristallfeld wirkt.

Eine dem Problem angemessene Beschreibung erhält man ohne genaue Kenntnis der kristallfelderzeugenden Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ durch Symmetrieüberlegungen bei der Lösung der Laplace-Gleichung $\Delta V = 0$, der das Kristallfeldpotential $V_{KF}(\underline{r})$ genügt, wenn kein Überlapp zwischen der Ladungsverteilung $\rho(\underline{R})$ und den 4f-Wellenfunktionen vorliegt. Unter dieser Voraussetzung läßt sich das Kristallfeldpotential V_{KF} in Kugelflächenfunktionen $Y_l^m(\vartheta, \varphi)$ entwickeln:

$$(2.6) \quad V_{KF}(r, \vartheta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m r^l Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad .$$

Dabei entspricht die Entwicklung nach l einer Zerlegung des Kristallfeldes in Multipolfelder. Die Entwicklungskoeffizienten A_l^m sind durch

$$(2.7) \quad A_l^m = \frac{4\pi}{2l+1} \int \frac{\rho(\mathbf{R}) [Y_l^m(\vartheta_R, \varphi_R)]^*}{R^{l+1}} d^3R$$

mit der kristallfelderzeugenden Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{R})$ verknüpft und daher durch Stärke und Symmetrie des Kristallfeldes bestimmt.

Den Kristallfeld-Hamiltonoperator erhält man aus (2.6), indem man die Y_l^m in kartesischen Koordinaten ausdrückt und diese gemäß dem Korrespondenzprinzip durch die entsprechenden Operatoren ersetzt:

$$(2.8) \quad \tilde{H}_{KF} = -|e| \sum_{i=1}^n V_{KF}(\tilde{x}_i, \tilde{y}_i, \tilde{z}_i) \quad .$$

Dabei läuft die Summation über alle n 4f-Elektronen des betrachteten Ions.

Zur Berechnung der Eigenfunktionen und Energieeigenwerte von $\tilde{H}_{KF}$ hat sich die von Stevens [22] entwickelte "operator-equivalents"-Methode als nützlich erwiesen. Unter Beschränkung auf Zustände mit festem J kann man die in (2.8) auftretenden Polynome in $\tilde{x}$, $\tilde{y}$ und $\tilde{z}$ durch Polynome in $\tilde{J}_x$, $\tilde{J}_y$ und $\tilde{J}_z$ ersetzen, wobei Produkte in symmetrisierter Form zu schreiben sind, da die Drehimpulsoperatoren $\tilde{J}_x$, $\tilde{J}_y$ und $\tilde{J}_z$ nicht kommutieren. Der Vorteil dieser Transformation besteht darin, daß die Drehimpulsoperatorpolynome auf die gesamte 4f-Schale wirken und nicht auf individuelle 4f-Elektronen wie die Polynome in $\tilde{x}$, $\tilde{y}$ und $\tilde{z}$. Einige Beispiele sind

$$\begin{aligned} \sum_i (\tilde{x}_i^2 - \tilde{y}_i^2) &\equiv \alpha_J \langle r^2 \rangle [\tilde{J}_x^2 - \tilde{J}_y^2] =: \alpha_J \langle r^2 \rangle \tilde{O}_2^2 \\ \sum_i \frac{1}{2} \{ (\tilde{x}_i + i\tilde{y}_i)^4 + (\tilde{x}_i - i\tilde{y}_i)^4 \} &\equiv \beta_J \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} [\tilde{J}_+^4 - \tilde{J}_-^4] =: \beta_J \langle r^4 \rangle \tilde{O}_4^4 \\ \sum_i (\tilde{x}_i^6 - 15\tilde{x}_i^4\tilde{y}_i^2 + 15\tilde{x}_i^2\tilde{y}_i^4 - \tilde{y}_i^6) &\equiv \gamma_J \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} [\tilde{J}_+^6 - \tilde{J}_-^6] =: \gamma_J \langle r^6 \rangle \tilde{O}_6^6 \end{aligned}$$

mit $\tilde{J}_\pm = \tilde{J}_x \pm i\tilde{J}_y$.

Mit den auf diese Weise definierten Stevens-Operatoren $\tilde{O}_l^m$, den Erwartungswerten

$$\langle r^l \rangle := \frac{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) r^l dr}{\int_0^\infty R_{4f}^2(r) dr}$$

und den vom Polynomgrad l sowie von L, S und J abhängigen Proportionalitätskonstanten α_J, β_J und γ_J läßt sich der Kristallfeldoperator schreiben als

$$(2.9) \quad \tilde{H}_{KF} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l B_l^m \tilde{O}_l^m$$

mit den Kristallfeldparametern

$$B_l^m := A_l^m \langle r^l \rangle \Theta_l$$

und den Stevens-Koeffizienten $\Theta_l := \alpha_J, \beta_J, \gamma_J$ für $l = 2, 4, 6$.

Der eigentliche Nutzen der Entwicklung (2.6) besteht in der Möglichkeit, die Anzahl der notwendigen Terme in (2.9) drastisch zu reduzieren. Zunächst gelten die beiden einschränkenden Bedingungen $l \leq 2J$ und $l \leq 2l_{4f} = 6$, wobei l_{4f} den Bahndrehimpuls der 4f-Elektronen bezeichnet. Die physikalische Ursache für dieses Abbrechen der Multipolentwicklung besteht darin, daß die zugehörige 4f-Ladungsverteilung die von außen einwirkenden Multipolfelder höherer Ordnung nicht mehr auflösen kann. Weitere Einschränkungen folgen aus der Tatsache, daß die kristallfelderzeugende Ladungsverteilung $\rho(\mathbf{R})$ in (2.7) die Symmetrie des Gitters trägt, so daß man Invarianz der Potentialentwicklung (2.6) gegen die entsprechenden Symmetrieoperationen fordern muß. So beschränkt die Existenz eines Inversionszentrums die Entwicklung auf Terme mit geradem l ; ist die z -Achse p -fache Symmetrieachse gegen Drehung, treten nur $m = 0, \pm p, \pm 2p \dots$ auf. Darüberhinaus sind bei Existenz einer 2-zähligen Nebenachse die Koeffizienten A_l^m und A_l^{-m} bis auf das Vorzeichen identisch, so daß man die Summation in (2.6) auf Summanden mit $m \geq 0$ beschränken kann. Schließlich vereinfacht sich (2.9) bei Beachtung aller Punktsymmetrien im Falle kubischer Systeme zu

$$(2.10) \quad \tilde{H}_{KF} = B_4 \tilde{O}_4 + B_6 \tilde{O}_6$$

mit den Definitionen $\tilde{O}_4 := \tilde{O}_4^0 + 5\tilde{O}_4^4$ und $\tilde{O}_6 := \tilde{O}_6^0 - 21\tilde{O}_6^4$, so daß sich die Kristallfeldaufspaltung mit nur zwei experimentell zu bestimmenden Kristallfeldparametern B_4 und B_6 beschreiben läßt¹⁾, die im Prinzip beliebige unbeschränkte

¹⁾Für Ce^{3+} und Sm^{3+} kann wegen $2J = 5 < 6$ zusätzlich $B_6 = 0$ gesetzt werden, so daß hierbei ein einziger Kristallfeldparameter zur Beschreibung ausreicht.

Werte annehmen können. Daher führt man nach einer Idee von Lea, Leask und Wolf [23] durch die Variablentransformation

$$B_4 F(4) = Wx$$

$$B_6 F(6) = W(1 - |x|)$$

die sogenannten LLW-Parameter x und W ein. Damit wird (2.10) zu

$$(2.11) \quad \tilde{H}_{KF} = W \left\{ x \frac{\tilde{O}_4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{\tilde{O}_6}{F(6)} \right\} ,$$

wobei der (positive oder negative) Parameter W die Gesamtaufspaltung skaliert und der auf das Intervall $[-1; 1]$ beschränkte Parameter x den Einfluß der Terme 4. und 6. Ordnung wichtet. Die Zahlenfaktoren $F(4)$ und $F(6)$ sind zusammen mit den Größen $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$, $\langle r^6 \rangle$ und α_J , β_J , γ_J in Tab. 2 für alle SE-Ionen aufgeführt; eine Liste der Stevens-Operatoren findet sich in [21].

	$\langle r^2 \rangle$ [Å ²]	$\langle r^4 \rangle$ [Å ⁴]	$\langle r^6 \rangle$ [Å ⁶]	$\alpha_J \langle r^2 \rangle$ [10 ⁻³ Å ²]	$\beta_J \langle r^4 \rangle$ [10 ⁻⁵ Å ⁴]	$\gamma_J \langle r^6 \rangle$ [10 ⁻⁷ Å ⁶]	F(4)	F(6)
Ce ³⁺	0.3666	0.3108	0.5119	-20.95	197.4	0.	60	—
Pr ³⁺	0.3350	0.2614	0.4030	-7.037	-19.21	245.8	60	1260
Nd ³⁺	0.3120	0.2282	0.3300	-2.005	-6.645	-125.4	60	2520
Pm ³⁺	0.2899	0.1991	0.2755	2.236	8.114	1842.	60	1260
Sm ³⁺	0.2728	0.1772	0.2317	11.26	44.33	0.	60	—
Eu ³⁺	0.2569	0.1584	0.1985	0.	0.	0.	—	—
Gd ³⁺	0.2428	0.1427	0.1720	0.	0.	0.	60	1260
Tb ³⁺	0.2302	0.1295	0.1505	-2.325	1.585	-1.687	60	7560
Dy ³⁺	0.2188	0.1180	0.1328	-1.389	-0.6988	1.375	60	13860
Ho ³⁺	0.2085	0.1081	0.1181	-0.4634	-0.3601	-1.528	60	13860
Er ³⁺	0.1991	0.09959	0.1058	0.5058	0.4421	2.189	60	13860
Tm ³⁺	0.1905	0.09206	0.09530	1.925	1.503	-5.342	60	7560
Yb ³⁺	0.1826	0.08539	0.08634	5.797	-14.79	127.8	60	1260

Tab. 2: Radiale und kristallfeldabhängige Eigenschaften von SE-Ionen

Der Vorteil der Schreibweise (2.11) besteht darin, daß der zu diagonalisierende Hamiltonoperator nur noch von der einen Variablen x abhängt. Als Ergebnis der in [23] für $J=3$ bis 8 durchgeführten Diagonalisierung erhält man sogenannte LLW-Diagramme, die die Eigenwerte von $\tilde{H}_{KF}$ im Bereich $-1 \leq x \leq 1$ darstellen.

Auch die zugehörigen, ebenfalls in [23] tabellierten Eigenfunktionen $|\Gamma_i\rangle$ sind im allgemeinen von dem Parameter x abhängig. Sie gehen gemäß

$$|\Gamma_i\rangle = \sum_{M=-J}^J a_{i,M} |JM\rangle$$

durch Superposition aus den ursprünglichen $|JM\rangle$ -Zuständen hervor und stellen die Response der 4f-Schale auf das inhomogene Kristallfeld dar.

Die Notation der $|\Gamma_i\rangle$ geht auf eine fundamentale Arbeit von Bethe [24] aus dem Jahr 1929 zurück; eine Zusammenstellung gibt folgende Tabelle:

Γ	J ganzz.	J halbz.
Singulett	Γ_1, Γ_2	-
Dublett	Γ_3	Γ_6, Γ_7
Triplet	Γ_4, Γ_5	-
Quartett	-	Γ_8

Tab. 3: Übersicht über die Notation der Kristallfeldzustände

Eingerahmt sind die als magnetisch bezeichneten Zustände, deren magnetisches Moment nicht verschwindet ($\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle \neq 0$). Es sind dies die aus Kramers-Dubletts bestehenden Zustände $|\Gamma_6\rangle$ und $|\Gamma_7\rangle$ sowie das Quartett $|\Gamma_8\rangle$ der durch halbzahliges J charakterisierten Kramers-Ionen sowie die Triplets $|\Gamma_4\rangle$ und $|\Gamma_5\rangle$, die ebenfalls ein Kramers-Dublett beinhalten.

Jeder der $2J+1$ orthogonalen Kristallfeldzustände besitzt eine für ihn typische Ladungsverteilung $\rho(|\Gamma_i\rangle)$ und damit eine charakteristische Kristallfeldenergie. Hieraus resultiert die Kristallfeldaufspaltung, die am Beispiel des Pr^{3+} -Ions in Abb. 2.5 veranschaulicht ist. Der 4f-Grundzustand des freien SE-Ions erfährt eine gewisse Verschiebung durch den (in (2.10) nicht mit aufgeführten) Monopolterm des Kristallfeldes und spaltet durch Dipol- und höhere Multipolterme symmetrisch zu dieser neuen Lage auf.

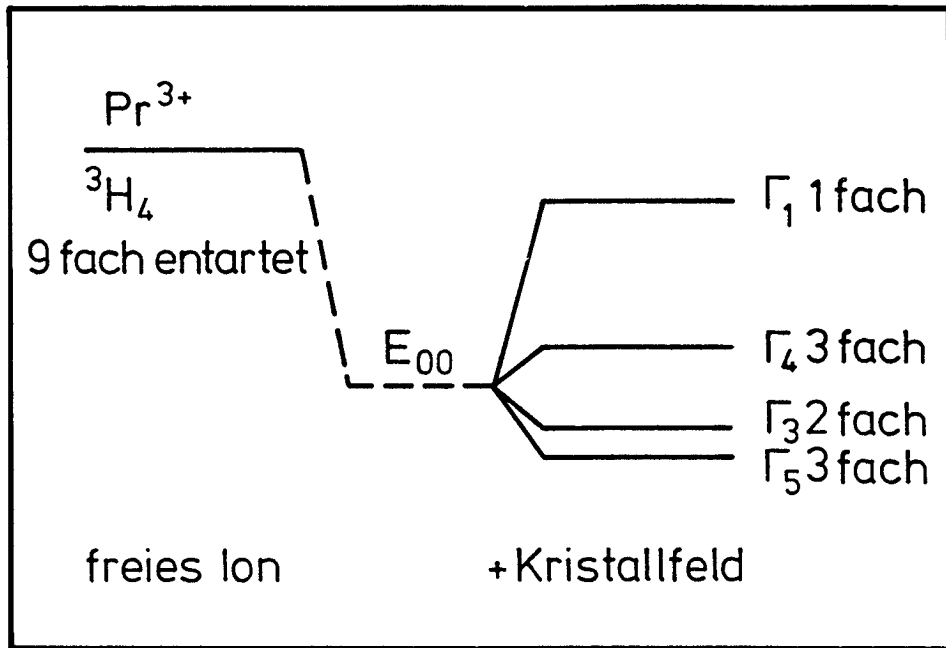


Abb. 2.5: Mögliche Aufspaltung des Pr^{3+} -Grundzustandes im Kristallfeld

Zur Illustration des bisher Gesagten werden auf den folgenden Seiten, ebenfalls am Beispiel des Pr^{3+} -Ions, das LLW-Diagramm nach [23] mit den nichtdiagonalen Übergangsmatrixelementen $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ nach Birgeneau [25] und den diagonalen Übergangsmatrixelementen $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle|^2$ nach Happel [26] sowie die räumliche Ladungsverteilung der 4f-Schale des freien Ions im Hund'schen Grundzustand und in den daraus gebildeten Kristallfeldzuständen $|\Gamma_i\rangle$ in kubischer Umgebung gezeigt. Die Matrixelemente gehen in die Berechnung der Wirkungsquerschnitte sowohl für die Streuung von Neutronen als auch von Leitungselektronen an den 4f-Ionen ein (siehe (3.4) bzw. (3.18)). Die Ladungsverteilungen wurden von Walter für eine Reihe von SE-Ionen berechnet und graphisch dargestellt [27].

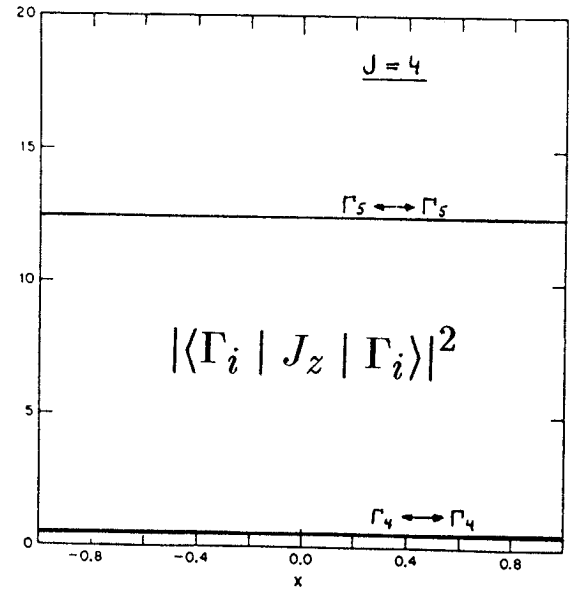
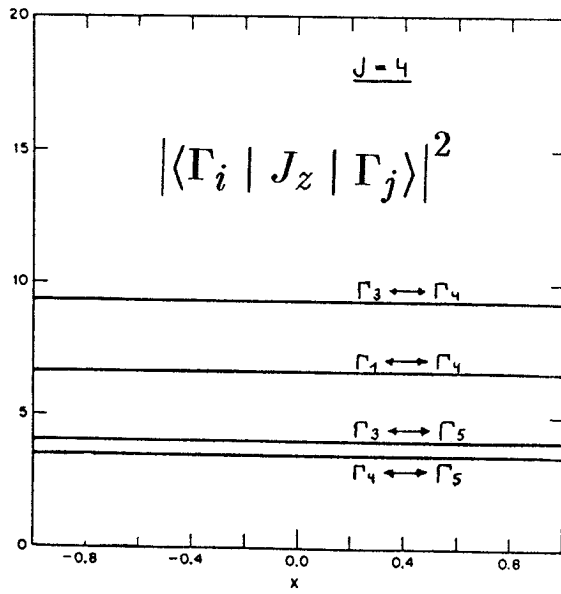
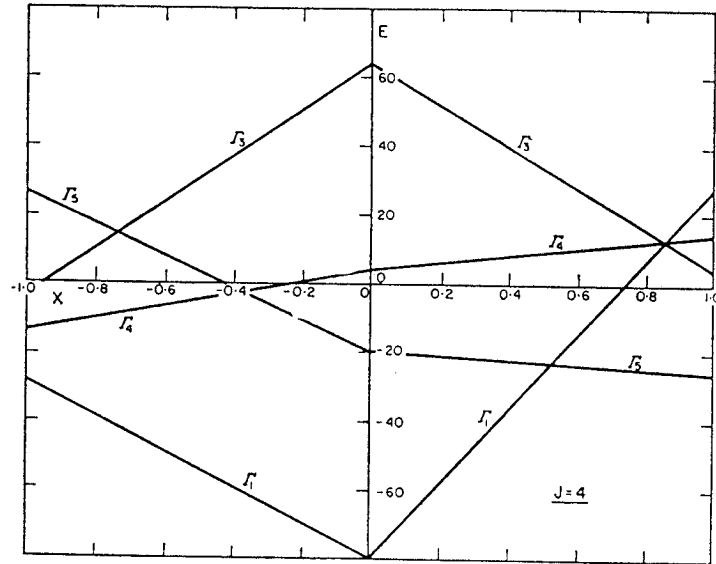
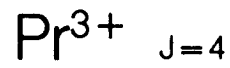


Abb. 2.6: LLW-Diagramm und Matrizenelemente $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ und $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle|^2$ für Pr^{3+}



Freies Ion

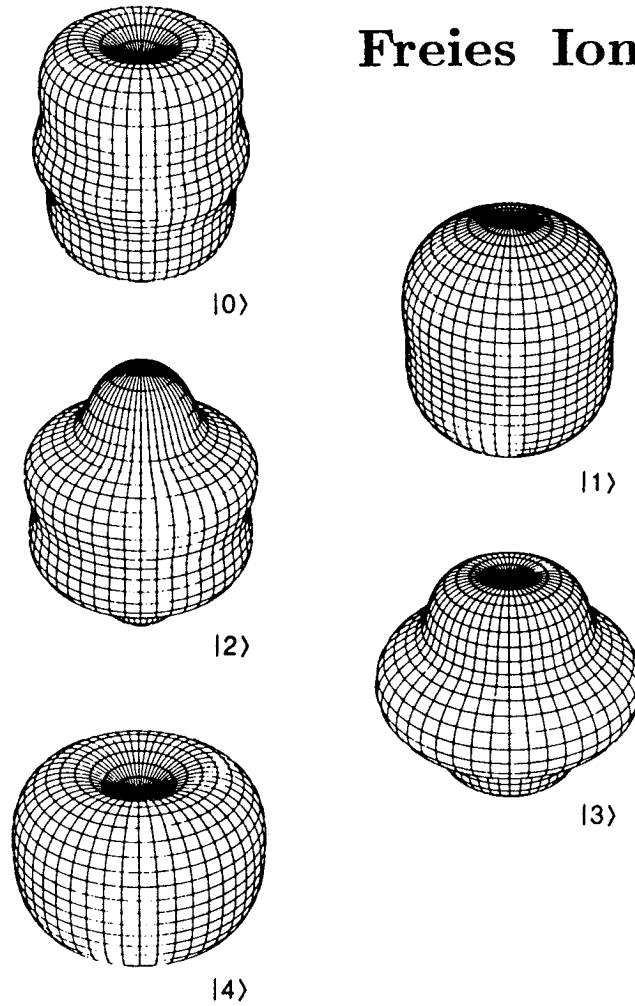


Abb. 2.7: Winkelabhängige Ladungsverteilung $\rho(\vartheta, \varphi)$ der 4f-Elektronenzustände des freien Pr^{3+} -Ions. Die Radiusvektoren R der dargestellten Oberfläche sind durch $R(\vartheta, \varphi) = \sqrt[3]{\rho(\vartheta, \varphi)}$ gegeben. Die Ladungsverteilung ist rotationssymmetrisch zur z-Achse.

$\text{Pr}^{3+} \quad J=4$
**Ion in kubischer
 Umgebung**

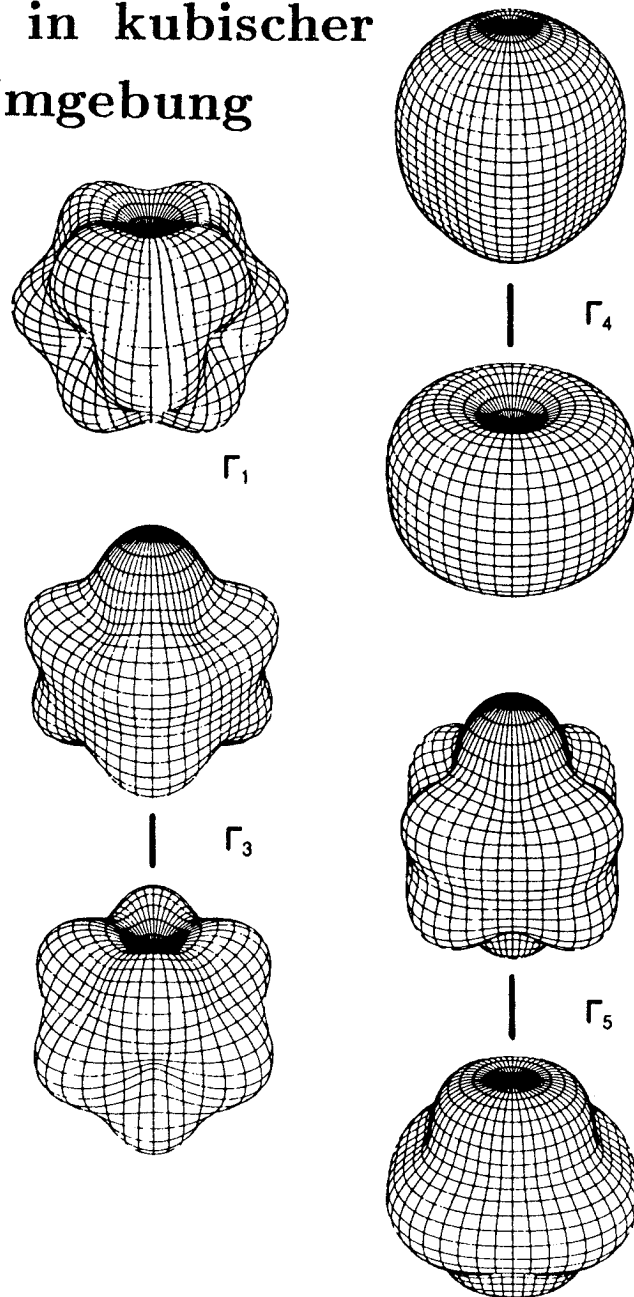


Abb. 2.8: Winkelabhängige Ladungsverteilung $\rho(\vartheta, \varphi)$ der Kristallfeldzustände des Pr^{3+} -Ions in kubischer Umgebung. Die Radiusvektoren R der dargestellten Oberfläche sind durch $R(\vartheta, \varphi) = \sqrt[3]{\rho(\vartheta, \varphi)}$ gegeben. Die Ladungsverteilung ist der kubischen Gittersymmetrie angepaßt.

2.4. WECHSELWIRKUNG MIT LEITUNGSELEKTRONEN

Zu der im vorangegangenen Abschnitt ausführlich diskutierten Kristallfeldaufspaltung tritt in Metallen die Wechselwirkung der SE-Ionen mit den Leitungselektronen. Um deren Einfluß berücksichtigen zu können, greift man gewöhnlich auf die selbstkonsistenten Hartree-Fock-Gleichungen zurück und erhält zwei Terme: die direkte Coulomb-Wechselwirkung

$$(2.12) \quad H_{coul} = \int |\Psi_{4f}(r_1)|^2 \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} |\Phi_{Le}(r_2)|^2 dr_1 dr_2$$

ist der Ausdruck für die klassische Coulombabstoßung ($H_{coul} < 0$), der Austausch-
term

$$(2.13) \quad H_{ex} = - \int \Psi_{4f}^*(r_1) \Phi_{Le}^*(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \Psi_{4f}(r_1) \Phi_{Le}(r_2) dr_1 dr_2$$

ist eine Folge der Ununterscheidbarkeit von Elektronen ($H_{ex} > 0$). Dabei bezeichnen Ψ_{4f} und Φ_{Le} die Wellenfunktionen der 4f- bzw. der Leitungselektronen.

Da r_{4f} klein gegen den Aufenthaltsbereich der Leitungselektronen ist, läßt sich (2.13) umformen zu

$$(2.14) \quad H_{ex} = -2J_{ex} \underline{S} \underline{s} = -2J_{ex}(g_J - 1) \underline{J} \underline{s} \quad ,$$

wobei $\underline{s}$ den Spin der Leitungselektronen bezeichnet und der Gesamtdrehimpuls $\underline{J}$ als gute Quantenzahl vorausgesetzt ist. Der Ausdruck (2.14) beschreibt die bekannte *isotrope Austauschstreuung*, deren Stärke und Vorzeichen durch das Austauschintegral J_{ex} bestimmt wird. Sie führt zu einer im Ortsraum oszillierenden Magnetisierung des Leitungselektronengases. Die zugehörige radiale Spindichteverteilung $\rho(r)$ um das magnetische 4f-Ion berechnet sich in Störungsrechnung 2. Ordnung mit dem Störoperator H_{ex} zu

$$\rho(r) = -18\pi Z^2 J_{ex} S_{4f} F(x) \frac{1}{4E_F} \quad ,$$

wobei Z die Anzahl der Leitungselektronen pro Elementarzelle und E_F die Fermienergie bezeichnen und die Funktion $F(x)$ durch $F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4}$ mit $x = 2k_F r$ gegeben ist.

Diese Spindichtevertellung $\rho(r)$, dargestellt in Abb. 2.9, bewirkt eine effektive, indirekte Kopplung benachbarter 4f-Ionen (RKKY-Wechselwirkung [28–30]): bei negativem J_{ex} erfahren 4f-Ionen auf den Plätzen $N_1, N_3 \dots$ eine negative Kopplung (Tendenz zu antiparalleler Spinausrichtung), auf den Plätzen $N_2, N_4 \dots$ eine positive Kopplung (Tendenz zu paralleler Spinausrichtung), jeweils in Bezug auf das bei $r = 0$ befindliche 4f-Ion.

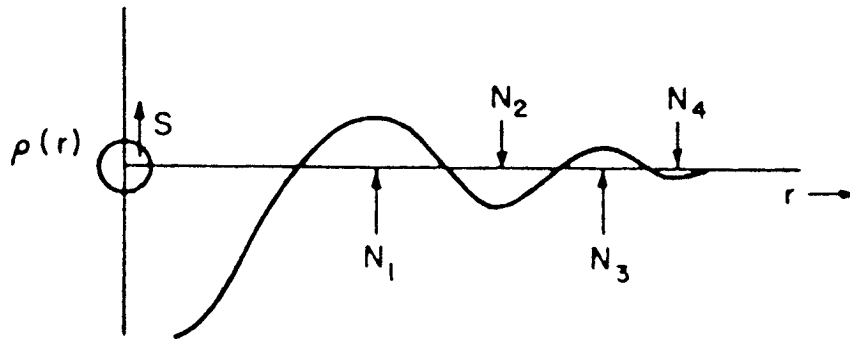


Abb. 2.9 : Spindichte $\rho(r)$ in Abhängigkeit vom Abstand zum magnetischen Ion für $J_{ex} < 0$

Um den Ausdruck (2.12) für die direkte Coulomb-Wechselwirkung zu reduzieren, entwickelt man ihn nach Kugelflächenfunktionen [31], d.h. nach den Drehimpulskomponenten L , so daß man unterscheiden kann zwischen

- der *elastischen isotropen Coulombstreuung* ($L=0$), d.h. der Wechselwirkung zwischen Leitungselektronen und dem isotropen Anteil der 4f-Ladungsverteilung, und
- der *inelastischen asphärischen Coulombstreuung* ($L>0$), d.h. der Streuung der Leitungselektronen am 2^L -Pol der 4f-Schale, wobei sich deren Drehimpuls ändert.

Bei letzterer nimmt mit zunehmender Streuordnung L die Stärke der Streuung ab, so daß man sich auf die Anteile niedriger Ordnung beschränken kann.

Da außerdem bei der Entwicklung von (2.12) nur Terme mit geradem L auftreten [31], genügt die Berücksichtigung des quadrupolaren Anteils. In Tab. 4 sind nach Trammel und Seidel [32] die Quadrupolmomente für die verschiedenen SE-Ionen aufgelistet.

Ion	J	g	Q_2
$\text{Ce}^{3+}(4f)^1$	$5/2$	$6/7$	-0.286
$\text{Pr}^{3+}(4f)^2$	4	$4/5$	-0.294
$\text{Nd}^{3+}(4f)^3$	$9/2$	$8/11$	-0.116
$\text{Pm}^{3+}(4f)^4$	4	$3/5$	$+0.108$
$\text{Sm}^{3+}(4f)^5$	$5/2$	$2/7$	$+0.206$
$\text{Eu}^{3+}(4f)^6$	0	0	0
$\text{Gd}^{3+}(4f)^7$	$7/2$	2	0
$\text{Tb}^{3+}(4f)^8$	6	$3/2$	-0.333
$\text{Dy}^{3+}(4f)^9$	$15/2$	$4/3$	-0.333
$\text{Ho}^{3+}(4f)^{10}$	8	$5/4$	-0.133
$\text{Er}^{3+}(4f)^{11}$	$15/2$	$6/5$	$+0.133$
$\text{Tm}^{3+}(4f)^{12}$	6	$7/6$	$+0.333$
$\text{Yb}^{3+}(4f)^{13}$	$7/2$	$8/7$	$+0.333$

Tab. 4: Quadrupolmomente Q_2 der SE^{3+} -Ionen

Zur universellen Beschreibung der diversen Kopplungsarten von Leitungselektronen eines bestimmten k -Zustandes und 4f-Elektronen entwickelte Hirst [33] einen allgemeinen Formalismus, in dem die Leitungselektronen durch die vier Quantenzahlen $|klm\sigma\rangle$ beschrieben werden; dabei bezeichnet k die radiale Wellenzahl, l den Bahndrehimpuls in Bezug auf das streuende 4f-Ion mit z-Komponente m und σ den Spin. Ein Leitungselektron $|klm\sigma\rangle$ wird an einer 4f-Schale in den Zustand $|k'l'm'\sigma'\rangle$ gestreut. Man definiert mit $\Lambda := l - l'$ und $\Sigma := s - s'$ den Momentübertrag im Bahn- bzw. im Spinraum und klassifiziert hierdurch die verschiedenen Kopplungsarten ($\Lambda = 0 \dots 6$; $\Sigma = 0, 1$). Im Rahmen dieses Formalismus bezeichnet $(\Lambda, \Sigma) = (0, 1)$ die isotrope Austauschstreuung, $(\Lambda, \Sigma) = (0, 0)$ die isotrope Coulombstreuung und $(\Lambda, \Sigma) = (2, 0)$ die quadrupolare Coulombstreuung. In vielen Fällen sind Austauschstreuung und asphärische Coulombstreuung die dominanten Wechselwirkungen. Für sie geben Fulde und Peschel in [34] unter

Beschränkung auf Nicht-Kramers-Ionen Auswahlregeln für die möglichen Übergänge zwischen den Kristallfeldzuständen $|\Gamma_i\rangle$ an (siehe Tab. 5). Solche Auswahlregeln stellen eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen den einzelnen Streuarten dar; nähere Details sind in [31] zu finden.

Irreducible representation	Connected by exchange scattering to	Connected by aspherical Coulomb scattering to
Γ_1 Γ_2 Γ_3 Γ_4 Γ_5	Γ_4 Γ_5 Γ_4, Γ_5 $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$	Γ_3, Γ_5 Γ_3, Γ_4 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3', \Gamma_4, \Gamma_5$ $\Gamma_2, \Gamma_3, \Gamma_4', \Gamma_5$ $\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5'$

Tab. 5: Auswahlregeln für die Streuung von Leitungselektronen an 4f-Elektronen in kubischer Umgebung

2.5. WEITERE WECHSELWIRKUNGEN

In diesem Abschnitt sollen einige weitere Wechselwirkungsmechanismen sowie ihre Auswirkungen auf die Lage der Kristallfeldniveaus erwähnt werden. Zu *Wechselwirkungen der 4f-Ionen mit Phononen* kommt es, wenn sich durch Schwingungen der Kerne das Kristallfeldpotential V_{KF} zeitlich ändert. Dies wird besonders offensichtlich im Punktladungsmodell (2.5), bei dem man V_{KF} auf effektive Ladungen zurückführt, die den Kernen unmittelbar zugeordnet sind. Unterstellt man Elektronenfrequenzen, die wesentlich größer sind als die auftretenden Phononenfrequenzen, so kann sich die 4f-Ladungsverteilung adiabatisch auf das sich ändernde Kristallfeld einstellen. Da dieser Effekt die Kristallfeldsymmetrie reduziert, kommt es zur Verschiebung und Aufspaltung der Kristallfeldniveaus. Mit steigender Temperatur wächst die Bedeutung dieser Phononen-Wechselwirkung an. Hinzu kommt bei thermischer Ausdehnung des Gitters eine Änderung der

Gitterkonstanten. Da hierbei die Kristallfeldsymmetrie erhalten bleibt, führt dies lediglich zu einer Änderung der Kristallfeldparameter, d.h. zu einer Verschiebung der Kristallfeldniveaus, die im relevanten Temperaturbereich $0 < T < 300 \text{ K}$ jedoch weniger als 1% beträgt und somit häufig vernachlässigbar ist.

Zur Gruppe der *direkten Wechselwirkungen zwischen 4f-Ionen* gehören

- die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung,
- die elektrische Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkung und
- die direkte Austausch-Wechselwirkung.

Wegen des geringen Überlapps der 4f-Ladungsverteilungen geht man meistens davon aus, daß sie in Relation zu der durch die Leitungselektronen vermittelten indirekten Wechselwirkung zwischen 4f-Ionen zu vernachlässigen sind. Dies gilt insbesondere für Legierungen mit geringer Konzentration an SE-Ionen.

2.6. AUSBLICK AUF DIE EXPERIMENTE

Die Wirkung von Kristallfeldern auf lokalisierte 4f-Zustände beeinflußt magnetische, elastische und thermische Eigenschaften sowie Transporteigenschaften der betrachteten Substanzen und kann dementsprechend durch Messung der Suszeptibilität, der elastischen Konstanten, der spezifischen Wärme, der elektrischen bzw. der thermischen Leitfähigkeit oder der Thermokraft untersucht werden. Das Problematische bei diesen Methoden ist, daß man nur auf indirektem Weg Informationen über die Kristallfeldniveaus erhalten kann; dies äußert sich oft in widersprüchlichen Resultaten. Neutronen- und Lichtstreuung (Ramanspektroskopie) hingegen ermöglichen eine direkte spektroskopische Untersuchung der Kristallfeldzustände. Dabei wird die Ramanspektroskopie bevorzugt bei Isolatoren angewandt, da bei Metallen die geringe Eindringtiefe des Lichtes infolge der Wechselwirkung der Strahlung mit den Leitungselektronen einen entsprechend kleinen Streuquerschnitt zur Folge hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Messung des elektrischen Widerstands sowie durch Neutronenspektroskopie die Kristallfeld-Grundzustände der SE-Hexaboride $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ($x = 0.05 \dots 1.0$) untersucht. Motivation für diese Untersuchung waren u.a. Arbeiten von Winzer [13] und Loewenhaupt et.al. [35], die auf eine zusätzliche Aufspaltung der

Grundzustände hindeuteten. So fand man mittels inelastischer Neutronenstreuung an CeB_6 eine Kristallfeldaufspaltung, die bei tiefer Temperatur ($T = 5 \text{ K}$) mit $47,5 \text{ meV}$ Aufspaltungsenergie um etwa 1 meV größer war als bei höheren Temperaturen mit $46,5 \text{ meV}$ (siehe Abb. 2.10), und vermutete daher eine dynamische Aufspaltung des Grundzustandes [35]; Messungen des elektrischen Widerstands als Funktion der Temperatur an $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ -Einkristallen zeigten eine Stufe im Restwiderstand (siehe Abb. 2.11), deren Lage auf der Temperaturachse ein Maß für die Aufspaltung des Grundzustands darstellt [13].

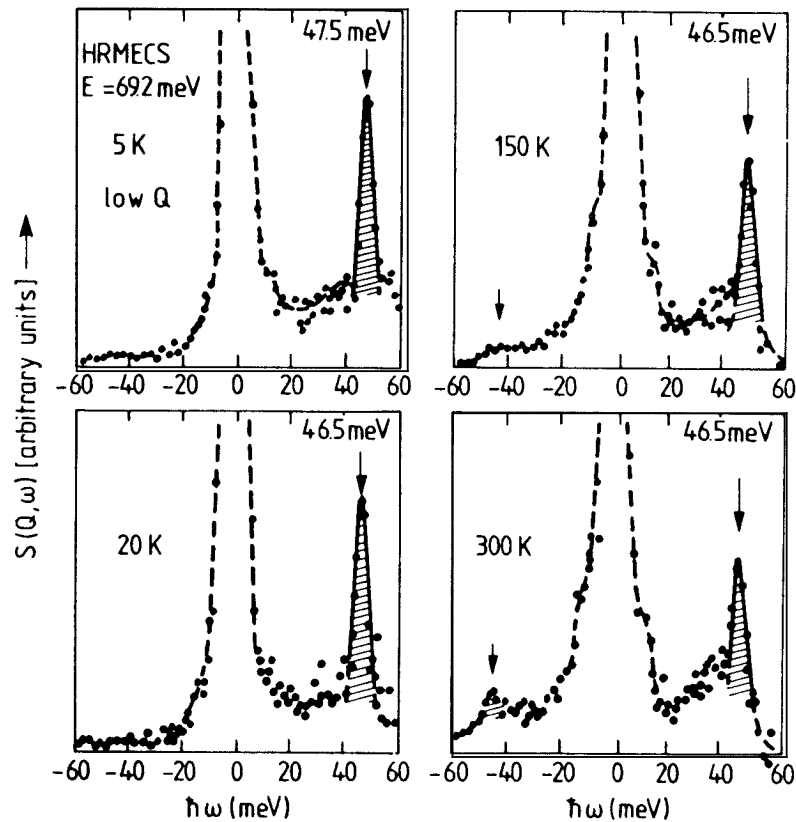


Abb. 2.10 : Kristallfeldübergang bei CeB_6 als Funktion der Temperatur (schraffierte Fläche)

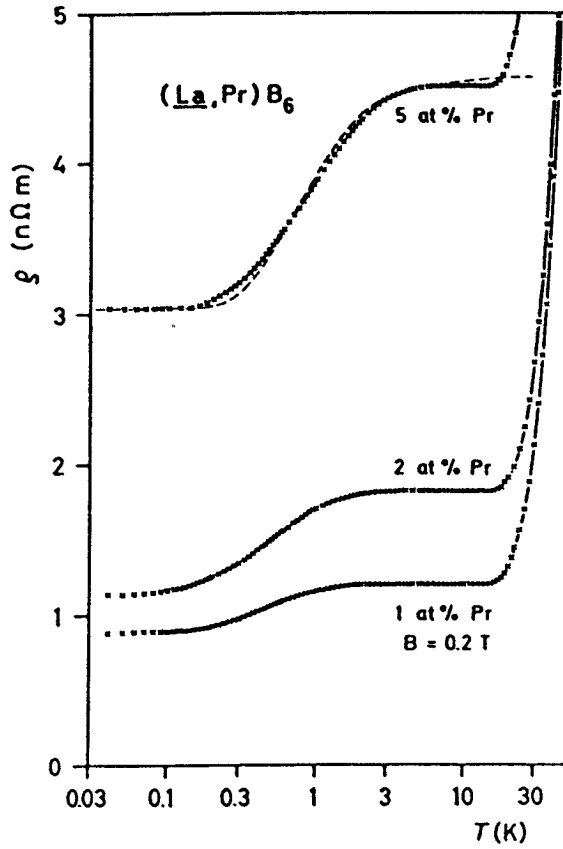


Abb. 2.11 :
Spezifischer Widerstand von
 $Pr_x La_{1-x} B_6$ als Funktion
der Temperatur für $x \ll 1$

Das vollständige Kristallfeldschema für die in dieser Arbeit behandelten Legierungen, dargestellt in Abb. 2.12, wurde mittels inelastischer Neutronenstreuung ermittelt [36]. Bei CeB_6 wird der Grundzustand, entgegen früheren Annahmen, durch ein Γ_8 -Quartett mit den Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} \Gamma_8 : \quad \Psi_{1,2} &= \sqrt{\frac{5}{6}} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{1}{6}} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ \Psi_{3,4} &= \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned}$$

gebildet, bei PrB_6 durch ein Γ_5 -Triplett mit

$$\begin{aligned} \Gamma_5 : \quad \Psi_{1,2} &= \sqrt{\frac{7}{8}} \left| \pm 3 \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{8}} \left| \mp 1 \right\rangle \\ \Psi_3 &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left| +2 \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} \left| -2 \right\rangle \quad , \end{aligned}$$

wobei sämtliche Koeffizienten von den Kristallfeldparametern unabhängig sind.

Dagegen sind die Koeffizienten des $\Gamma_8^{(2)}$ -Quartetts, welches bei NdB_6 den Grundzustand bildet, eine Funktion des Kristallfeldparameters x . Speziell für NdB_6 gilt mit $x=0,85$

$$\begin{aligned} \Gamma_8^{(2)} : \quad & \Psi_{1,2} = 0,914 \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - 0,404 \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle \\ & \Psi_{3,4} = 0,127 \left| \pm \frac{9}{2} \right\rangle + 0,928 \left| \mp \frac{7}{2} \right\rangle - 0,350 \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle \end{aligned} .$$

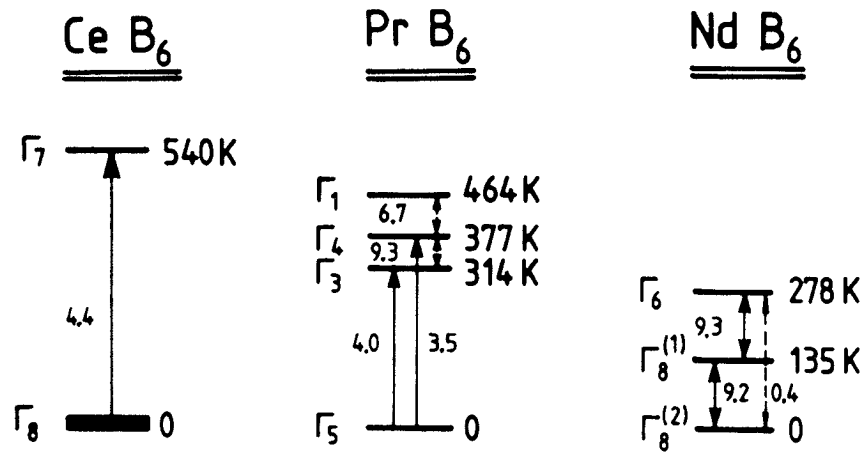


Abb. 2.12: Kristallfeldschemata für CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 mit den durch Pfeile gekennzeichneten inelastischen Übergängen und den zugehörigen Matrizelementen

Abschließend soll kurz auf magnetische Ordnungsvorgänge in den betrachteten Legierungen eingegangen werden. CeB_6 ordnet zunächst bei $T_Q = 3,3 \text{ K}$ antiferroquadrupolar und schließlich bei $T_N = 2,3 \text{ K}$ antiferromagnetisch dipolar. Auch PrB_6 ordnet antiferromagnetisch dipolar, zunächst inkommensurabel ($T_{N_1} = 6,9 \text{ K}$) und danach kommensurabel ($T_{N_2} = 3,9 \text{ K}$). Bei NdB_6 schließlich findet man antiferromagnetisch dipolare Ordnung unterhalb von $T_N = 8,6 \text{ K}$.

3. Experimentelles

3.1. PROBENPRÄPARATION

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung polykristalliner SEB_6 -Verbindungen wurden Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym der chemischen Reinheit 4N (Firma Rare Earth Products) und Bor der chemischen Reinheit 2N (Firma Eagle-Picher) verwendet. Das Bor war zu 98,7% mit dem Isotop ^{11}B angereichert, da das natürliche Isotopengemisch, bestehend aus 20% ^{10}B und 80% ^{11}B , wegen des hohen Neutronen-Absorptionswirkungsquerschnitts von ^{10}B für Neutronenstreuexperimente nicht geeignet ist.

Von diesen Substanzen wurde im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis eine Gesamtmasse von maximal 2 bis 3 Gramm eingewogen und in einem Lichtbogenofen auf einer wassergekühlten Kupferplatte mit darin eingelassenen Mulden unter 6N-reinem Argon als Schutzgas aufgeschmolzen. Dazu ist wegen des hohen Schmelzpunkts der SEB_6 -Verbindungen von ca. 2500°C in dem zwischen einer Wolframelektrode und der aufzuschmelzenden Probe gezündeten Lichtbogen ein Strom von ca. 150 Ampère erforderlich, so daß die oben erwähnte Beschränkung der Schmelzmasse durch die Leistungsgrenze des Lichtbogenofens bedingt ist.

Um eine möglichst homogene Durchmischung der jeweils drei Komponenten zu erreichen, wurde die nach dem Erstarren knopfförmige Probe mehrfach gewendet und erneut aufgeschmolzen. Am Ende des letzten Schmelzvorgangs wurde der Lichtbogenstrom möglichst langsam reduziert, um durch eine langsame Abkühlung des Schmelzlings ein gleichmäßiges Wachstum der Kristallite zu gewährleisten und dadurch die Entstehung von Inhomogenitäten (Löcher, Risse) weitgehend zu vermeiden.

An den Oberflächen mancher Proben wurden nach dem Erstarren Spuren einer SEB_4 -Phase festgestellt, die sich durch ihre metallisch graue Farbe deutlich von der violetten SEB_6 -Phase unterscheidet. Für ihr Entstehen sind zwei Gründe anzuführen: zum einen werden beim Spülen des Lichtbogenofens mit Argon geringe Mengen des feinpulvrigen Bors aus der Schmelzmulde gewirbelt, zum anderen verdampft ein kleiner Teil des Bors während des Schmelzvorgangs. Zur Kompensation

dieser Verluste wurden die betroffenen Proben unter Zusatz einer entsprechend kleinen Menge an Bor erneut aufgeschmolzen; danach noch vorhandene Reste der SEB_4 -Phase wurden gegebenenfalls vor der weiteren Präparation abgeschliffen, so daß Abweichungen von der gewünschten Stöchiometrie schließlich bei ca. 1% lagen.

Im nächsten Präparationsschritt wurden aus den Proben mit Hilfe einer Funkenerosionsmaschine kleine Stäbchen herausgeschnitten, deren Abmessungen ca. $10 \times 1,2 \times 1,2 \text{ mm}^3$ betrugen; der hierbei anfallende Verschnitt wurde für die Neutronenstreuungsmessungen verwendet. Die Stäbchen wurden gereinigt, mit verdünnter Salpetersäure geätzt und an jedem Ende elektrolytisch mit je zwei ringförmigen, ca. 0,5 mm breiten Nickel-Elektroden versehen, an die dünne Kupferdrähte als Stromzuführungen bzw. Spannungsabgriffe für eine 4-Pol-Messung gelötet wurden.

Die folgende Tab. 6 gibt eine Übersicht darüber, welche Proben im Rahmen dieser Arbeit hergestellt und mit welcher Meßmethode sie untersucht wurden. Messungen des spezifischen Widerstands von $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ sind von Schilling bereits durchgeführt und veröffentlicht worden [37].

Legierung	Neutronenstreuung	spez. Widerstand
$\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$	$x = .10^*, .50^*, 1.0^*$	—
$\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$	$x = 1.0^*$	$x = .05, .10, .25, .50$
$\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$	$x = .25, .50, 1.0^*$	$x = .05, .10, .25, .50$

Tab. 6: Übersicht über hergestellte und untersuchte Proben; mit * gekennzeichnete Proben waren bereits in Jülich vorhanden.

3.2. NEUTRONENSTREUEXPERIMENTE

3.2.1. GRUNDLAGEN

Der Sinn dieses Abschnitts besteht nicht darin, eine vollständige, in sich geschlossene Darstellung der recht umfangreichen Neutronenstreutheorie zu geben, wie sie in Lehrbüchern wie [38], [39] zu finden ist. Dem Leser soll lediglich ein Überblick über die Herleitung derjenigen Gleichungen und Beziehungen vermittelt werden, die zur physikalischen Interpretation der dieser Arbeit zugrundeliegenden Neutronenstreuenspektren unmittelbar erforderlich sind.

Die Streuung von Neutronen an einer Probe P läßt sich anhand von Abb. 3.1 beschreiben.

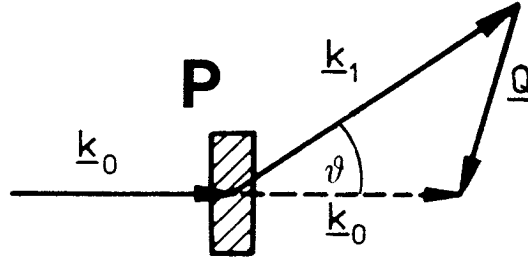


Abb. 3.1 : Schematische Darstellung des Streuvorgangs

Ein Neutron mit Einfallsimpuls $\hbar k_0$ und Einfallenergie $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_n}$ trifft auf die Probe P , wechselwirkt mit dem Target und tritt mit Ausfallsimpuls $\hbar k_1$ und Ausfallenergie $E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_n}$ aus der Probe aus. Man definiert den Impulsübertrag

$$\hbar \underline{Q} := \hbar \underline{k}_0 - \hbar \underline{k}_1$$

und den Energieübertrag

$$\hbar \omega := E_0 - E_1$$

des Neutrons auf die Probe sowie den (im folgenden mit DDWQ abgekürzten) doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} := \frac{\text{Strom d. gestr. Neutr. im Intervall } [\Omega, \Omega + d\Omega] \text{ bzw. } [E_1, E_1 + dE_1]}{\text{Stromdichte der einfallenden Neutronen}}$$

als Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß ein auf die Probe treffendes Neutron in das Energieintervall dE_1 und in das Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut wird. Der DDWQ bildet die Grundlage für die Definition des einfach differentiellen Wirkungsquerschnitts

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} := \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} dE_1$$

und des totalen Wirkungsquerschnitts

$$\sigma_{tot} := \int \int \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} d\Omega dE_1 \quad ,$$

der sich gemäß

$$\sigma_{tot} = \sigma_{tot}^{coh} + \sigma_{tot}^{inc}$$

aus einem auf Interferenzeffekten zwischen gestreuten Teilwellen (Braggstreuung) beruhenden *kohärenten* und einem isotropen *inkohärenten* Anteil zusammensetzt. Durch Normierung auf die ein- bzw. ausfallenden Stromdichten erhält man die nur noch von den oben definierten Größen $\underline{Q}$ und ω abhängige Streufunktion

$$S(\underline{Q}, \omega) := \frac{k_0}{k_1} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \quad .$$

Das Ziel eines Neutronenstreuexperimentes besteht darin, durch Vergleich des gemessenen DDWQ mit einem theoretisch abgeleiteten DDWQ gewisse Parameter zu bestimmen, die den Probenzustand beschreiben. Ausgangspunkt für diese theoretische Ableitung ist Fermi's Goldene Regel

$$(3.1) \quad W_{Z_0 \rightarrow Z_1} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle Z_1 | V_{St} | Z_0 \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\alpha_0} - E_{\alpha_1}) \quad ,$$

die in Störungsrechnung 1.Ordnung die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür angibt, daß das aus Probe und einem Neutron bestehende quantenmechanische System von einem Anfangszustand $Z_0 = | \underline{k}_0 \underline{\sigma}_0 \alpha_0 \rangle$ in einen Endzustand $Z_1 = | \underline{k}_1 \underline{\sigma}_1 \alpha_1 \rangle$ übergeht. Dabei bezeichnen $\underline{k}$ und $\underline{\sigma}$ den Wellenvektor bzw. den Spin des Neutrons, α einen Satz von Quantenzahlen, der den Zustand der Probe beschreibt, und V_{St} das wirksame Störpotential. Den Übergang von der Goldenen Regel zum DDWQ vollzieht man, indem man statt der Streuung in das Zustandsintervall $[\underline{k}_1, \underline{k}_1 + d\underline{k}_1]$ die Streuung in das Raumwinkelement $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ und

in das Energieintervall $[E_1, E_1 + dE_1]$ betrachtet. Durch Multiplikation von (3.1) mit der Dichte der freien Neutronenzustände $\rho = \frac{V}{(2\pi)^3}$ und dem Volumenelement $d^3k_1 = k_1^2 dk_1 d\Omega = \frac{m_n}{\hbar^2} k_1 d\Omega dE_1$ im $\underline{k}$ -Raum sowie nach Normierung auf die einfallende Neutronendichte $\frac{\hbar k_0}{m_n V}$ erhält man

$$(3.2) \quad \left. \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} \right|_{\alpha_0\sigma_0 \rightarrow \alpha_1\sigma_1} = \left(\frac{m_n V^2}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} |\langle Z_1 | V_{St} | Z_0 \rangle|^2 \delta(E) \quad ,$$

wobei $\delta(E)$ zur Abkürzung für $\delta(\hbar\omega + E_{\alpha_0} - E_{\alpha_1})$ gesetzt wurde. Wenn man nur nach Energie und Richtung, nicht aber nach dem Spinzustand σ der gestreuten Neutronen und auch nicht nach dem Probenzustand α analysiert, muß man über alle Anfangszustände α_0 und σ_0 , gewichtet mit ihren normierten Wahrscheinlichkeiten P_{α_0} und P_{σ_0} , sowie über alle Endzustände α_1 und σ_1 summieren. Außerdem eliminiert man durch Ausführen des Matrixelements $\langle \underline{k}_1 | V_{St} | \underline{k}_0 \rangle$ das willkürlich gewählte Volumen V und erhält

$$(3.3) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} \sum_{\alpha_0\alpha_1} \sum_{\sigma_0\sigma_1} P_{\alpha_0} P_{\sigma_0} |\langle Z_1 | V_{St}(\underline{Q}) | Z_0 \rangle|^2 \delta(E) \quad ,$$

wobei $V_{St}(\underline{Q})$ die räumliche Fouriertransformierte des Wechselwirkungspotentials beschreibt.

Neutronen können auf zwei Arten mit Materie wechselwirken: die *Kernstreuung*, beschrieben durch das Fermi'sche Pseudopotential $V_{Kern}(\underline{r}) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} b \delta(\underline{r} - \underline{r}_0)$, soll an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden, weil die zugehörige Physik im Rahmen dieser Arbeit nicht relevant ist. Die *magnetische Streuung* läßt sich durch $V_{mag} = -\underline{\mu}_n \underline{B}$ beschreiben. Setzt man dies in (3.3) ein, so kann man das magnetische Moment $\underline{\mu}_n$ des Neutrons mit seinem Spin $\underline{\sigma}_n$ und die magnetische Induktion $\underline{B}$ am Ort des Neutrons mit dem magnetischen Moment $\underline{\mu} = g_J \sqrt{J(J+1)} \underline{\mu}_B$ der für den Magnetismus verantwortlichen $4f$ -Ionen verknüpfen. Berücksichtigt man außerdem das Auftreten von Kristallfeldzuständen $|\Gamma_i\rangle$ und führt die Mittelung über die als isotrop angenommene Spinverteilung des einfallenden Neutronenstrahls durch, so erhält man

$$(3.4) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_1} = N \left(\frac{\gamma e^2 g_J}{2m_e c^2} \right)^2 \frac{k_1}{k_0} F^2(\underline{Q}) \sum_{ij} \rho_i |\langle \Gamma_i | J_{\perp} | \Gamma_j \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_j - E_i) \quad .$$

Dabei bezeichnet N die Zahl der magnetischen Atome in der Probe, $\gamma = -1,91$ den g -Faktor des Neutrons, g_J den Landéfaktor der $4f$ -Schale, ρ_i die thermische Besetzungswahrscheinlichkeit des Kristallfeldniveaus Γ_i , $J_\perp$ die senkrecht auf $\underline{Q}$ stehende Komponente von $\underline{J}$ und $F(\underline{Q})$ den magnetischen Formfaktor, der durch die räumliche Verschmierung des magnetischen Moments eines streuenden Ions zustandekommt. Schließlich läßt sich die Relaxation der magnetischen Momente und damit die Dynamik des Systems beschreiben, indem man die δ -förmigen Resonanzen bei $\hbar\omega = E_i - E_j$ durch Lorenz- oder Gaußfunktionen ersetzt. Ferner gilt für die Intensitätsverteilung der gestreuten Neutronen das "detailed balance"-Prinzip

$$(3.5) \quad S(-\underline{Q}, -\omega) = e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} S(\underline{Q}, \omega) \quad .$$

Demzufolge können Anregungen mit $\hbar\omega \gg kT$ nur im Energieverlust der Neutronen beobachtet werden.

Abschließend soll ein Kriterium zur Unterscheidung von magnetischer Streuung und Kernstreuung angegeben werden. Während die Q -Abhängigkeit der magnetischen Streuung nach (3.4) durch den Formfaktor gegeben ist, der bei fast allen SE-Ionen mit zunehmendem Q abnimmt (siehe Abb. 3.2), wächst die Streuintensität der Ein-Phononen-Kernstreuung proportional zu Q^2 an. Außerdem unterscheiden sich beide Arten von Streuung in ihrer Temperaturabhängigkeit.

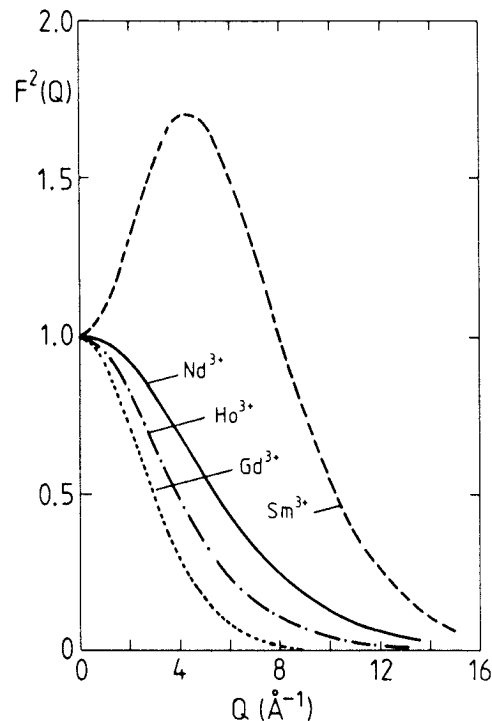


Abb. 3.2:
*Q-Abhängigkeit des
Quadrats des magneti-
schen Formfaktors für
einige SE-Ionen*

3.2.2. BESCHREIBUNG DER SPEKTROMETER

Die Neutronenstreuexperimente dieser Arbeit wurden im wesentlichen am Flugzeitspektrometer IN6 des ILL in Grenoble durchgeführt; einige ergänzende Messungen wurden am Flugzeitspektrometer SV22 der KFA Jülich vorgenommen.

Die Flugzeitmethode beruht auf dem Prinzip, durch Messung der für die bekannte Flugstrecke L zwischen Probe und Detektor benötigten Flugzeit t die Geschwindigkeit der gestreuten Neutronen zu ermitteln und hieraus mit bekannter Einfallenergie E_0 den Energieübertrag

$$(3.6) \quad \hbar\omega = E_0 - \frac{1}{2}m_n \frac{L^2}{t^2}$$

zu bestimmen. Der Impulsübertrag ergibt sich bei bekanntem Streuwinkel ϑ betragsmäßig zu

$$(3.7) \quad \hbar Q = \hbar k_0 \sqrt{2 - \frac{\hbar\omega}{E_0} - 2\sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_0}} \cos\vartheta} \quad .$$

Durch (3.6) und (3.7) ist jedem Punkt des (ϑ, t) -Raumes eindeutig ein Punkt des (Q, ω) -Raumes zugeordnet.

Gegenüber anderen Methoden erweist sich die Flugzeitmethode immer dann als vorteilhaft, wenn die Q -Abhängigkeit der zu ermittelnden Streufunktion $S(Q, \omega)$ von untergeordnetem Interesse ist. Alle Neutronenstreuexperimente dieser Arbeit wurden an pulverisierten Proben durchgeführt, was eine Mittelung der Streufunktion über alle Q mit gleichem $|Q|$ bedeutet.

Die Funktionsweise des IN6, die mit der des SV22 im Prinzip übereinstimmt, soll anhand von Abb. 3.3 beschrieben werden:

Vom Reaktor kommend treffen die in flüssigem Deuterium auf Energien von einigen meV moderierten sogenannten kalten Neutronen im Neutronenleiter auf einen Dreifachmonochromator aus pyrolytischem Graphit, mit dessen Hilfe man Neutronen von wahlweise 4,1 , 4,9 , 5,1 oder 5,9 Å Wellenlänge auf die Probe fokussieren kann, indem man durch Drehen des gesamten Spektrometers um die Monochromatorachse den Streuwinkel variiert. Reflexe höherer Ordnung werden durch ein stickstoffgekühltes Berylliumfilter unterdrückt. Danach durchläuft der

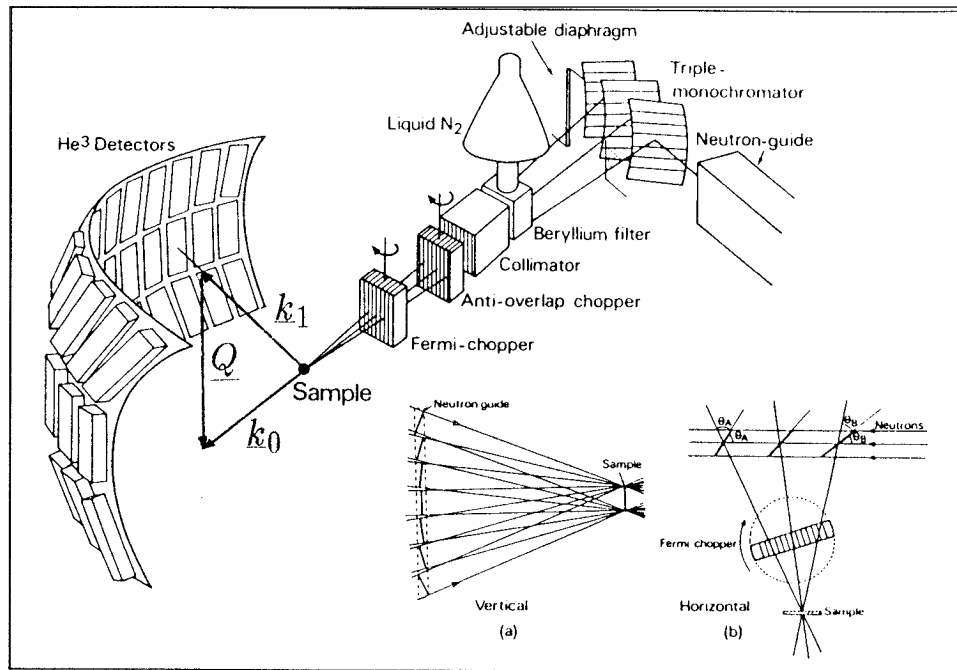
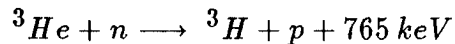


Abb. 3.3 : Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers IN6

- (a) Räumliche Fokussierung der Neutronen
- (b) Zeitliche Fokussierung der Neutronen

Neutronenstrahl zur Begrenzung der Strahldivergenz einen Kollimator, der aus planparallelen, mit stark absorbierendem Material (z.B. ^6Li , ^{10}B oder ^{113}Cd) beschichteten Platten aufgebaut ist. Bevor der Neutronenstrahl auf die Probe trifft, wird er durch einen typischerweise mit $\nu = 100\text{ Hz}$ rotierenden Fermichopper in Pulse von ca. $10\text{ }\mu\text{s}$ Pulsdauer zerhackt. Nach dem Streuprozeß werden die Neutronen eines jeden Pulses elektronisch in die jeweils 512 Flugzeitkanäle von insgesamt 337 ^3He -Detektoren einsortiert, welche die Probe in $L = 2,5\text{ m}$ Abstand so umgeben, daß ein Streuwinkelbereich zwischen $\vartheta_{\min} = 10^\circ$ und $\vartheta_{\max} = 115^\circ$ erfaßt wird. Dabei ist die Zeitmeßelektronik mit dem Fermichopper so synchronisiert, daß jedes Auftreffen eines Neutronenpulses auf die Probe den Zeitnullpunkt für die Flugzeitmessung neu definiert. Die Detektoren bestehen aus einem mit ^3He -Gas gefüllten Rohr mit elliptischem Querschnitt ($30 \times 3\text{ cm}^2$), in dessen Zylinderachse sich ein Anodendraht befindet. Beim Einfall eines Neutrons läuft mit

einer gewissen Ansprechwahrscheinlichkeit die Kernreaktion



ab. Die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte sind vermöge ihrer Rückstoßenergie in der Lage, Ionisationen auszuführen; die dabei freiwerdenden Elektronen bewirken in der Anode den zum Zählen erforderlichen Stromimpuls. Da jedem Detektor unmittelbar ein Streuwinkel ϑ zugeordnet ist, läßt sich auf diese Weise eine Neutronenstreurrate $C(\vartheta, t)$ ermitteln.

Ergänzende Bestandteile des Spektrometers sind ein anti-overlap-chopper, der bei Verwendung der relativ langsamen $5,9 \text{ \AA}$ -Neutronen zugeschaltet wird, um durch Verringerung der Pulsfrequenz ein Überlappen zweier aufeinanderfolgender Neutronenpulse zu verhindern, sowie zwei durch kleine Ansprechwahrscheinlichkeiten gekennzeichnete Monitor-Zählrohre im Primärstrahl, wobei Monitor M_1 zur Bestimmung des einfallenden Neutronenflusses unmittelbar vor dem Probenort, Monitor M_2 zur Ermittlung des Transmissionsvermögens unmittelbar hinter dem Probenort angeordnet ist.

Eine besondere Eigenschaft des IN6 besteht darin, daß die Neutronen nicht nur räumlich durch den Monochromator fokussiert werden (Abb. 3.3a), sondern darüberhinaus auch zeitlich durch eine spezielle Vorrichtung (Abb. 3.3b), bei der der Dreifachmonochromator aufgrund geringfügiger Orientierungsunterschiede zum Neutronenleiter gemäß der Bragg'schen Beziehung drei eng benachbarte Wellenlängen ausblendet, also Neutronen leicht unterschiedlicher Geschwindigkeit, von denen die langsameren den Fermichopper früher passieren können als die schnelleren. In der Regel wird die Einrichtung so justiert, daß die schnelleren Neutronen die langsameren (im Falle elastischer Streuung) gerade bei Erreichen der Detektoren eingeholt haben. Diese Zeitfokussierung bewirkt einen Intensitätsgewinn auf Kosten einer verschlechterten Energieauflösung.

Neben der Unschärfe der Einfallswellenlängen beeinflussen einige weitere Faktoren die Energieauflösung des Instruments. So ist die Flugstrecke L der Neutronen aufgrund der endlichen Länge der Detektorrohre und der endlichen Ausmaße der bestrahlten Probe nicht genau bekannt; ihre Flugzeit t kann wegen der endlichen Pulsdauer von $\text{ca. } 10 \mu\text{s}$ und der endlichen Breite $\Delta t = 9,5 \mu\text{s}$ der Flugzeitkanäle

nur näherungsweise bestimmt werden. Insgesamt ergibt sich, je nach verwendeter Einfallswellenlänge, eine Energieauflösung von $50-170 \mu\text{eV}$ im elastischen Bereich.

3.2.3. MESSUNG UND AUSWERTUNG

Das vorhandene Probenmaterial wurde in einem Mörser auf ca. $\frac{1}{10}$ mm Korngröße zerkleinert. Mit diesem Pulver wurden dünnwandige Aluminiumschachteln der Größe $25 \times 45 \times 2 \text{ mm}^3$ (SV22: $30 \times 110 \times 2 \text{ mm}^3$) gefüllt. Diese wurden in einen am Probenort des Spektrometers befindlichen, mit einer automatischen Temperaturregelung ausgestatteten ^4He -Kryostaten eingebaut. Unter Verwendung verschiedener Einfallswellenlängen wurden bei einer Reihe von Temperaturen zwischen 1,5 K und 290 K Messungen durchgeführt, wobei die Meßzeiten etwa zwischen 30 Minuten und 5 Stunden lagen.

Im folgenden soll ein Überblick über eine Reihe von Korrekturen gegeben werden, die an den gemessenen Spektren $C(\vartheta, t)$ vorgenommen werden müssen, bevor diese physikalisch interpretiert werden können.

1. Normierung auf Einfallfluß

Zunächst werden grundsätzlich alle Zählraten auf die Zahl der eingefallenen Neutronen normiert. Als Maß hierfür dient die Zahl der während der Messung vom Monitorzählrohr M_1 registrierten Neutronen.

2. Untergrundkorrektur

Außer der Probe befindet sich weitere Materie im Primärstrahl, insbesondere das Aluminium der Kryostatwände und der Probenhülle, Helium im Spektrometerraum und als Austauschgas im Kryostaten sowie Restgase. Von diesen Substanzen werden Neutronen direkt aus dem Primärstrahl in die Detektoren gestreut. Dies stellt die Hauptursache für einen unerwünschten Probenuntergrund U_{Pr} dar, den man näherungsweise wie folgt bestimmt:

- Der durch Streuprozesse vor der Probe verursachte Teil U_{Pr}^{vor} des Untergrunds läßt sich direkt durch eine erste Untergrundmessung U_{Cd} bestimmen, bei der sich in der Probenhülle anstelle einer Probe ein Cadmiumblech befindet, dessen Transmissionsvermögen wegen des sehr hohen Absorptionswirkungsquerschnitts von Cd praktisch Null ist, so daß der

Primärstrahl am Probenort abgeschnitten wird. Daher gilt:

$$(3.8) \quad U_{Pr}^{vor} = U_{Cd} \quad .$$

- Der durch Streuprozesse hinter der Probe verursachte Teil U_{Pr}^{hinter} des Untergrunds ist dem Transmissionsvermögen T_{Pr} der Probe proportional und wird mit Hilfe einer weiteren Untergrundmessung U_{leer} ermittelt, bei der die Probenhülle leer bleibt. Man setzt das Transmissionsvermögen der leeren Hülle gleich eins und berechnet

$$(3.9) \quad U_{Pr}^{hinter} = T_{Pr}(U_{leer} - U_{Cd}) \quad ,$$

wobei der Faktor T_{Pr} , der die Schwächung des Primärstrahls bei der Probenmessung berücksichtigt, als Verhältnis der M_2 -Zählraten aus Proben- und Leermessung bestimmt wird.

Damit kann aus (3.8) und (3.9) der gesamte Probenuntergrund

$$(3.10) \quad \begin{aligned} U_{Pr} &= U_{Pr}^{vor} + U_{Pr}^{hinter} \\ &= U_{Cd} + T_{Pr}(U_{leer} - U_{Cd}) \\ &= T_{Pr}U_{leer} + (1 - T_{Pr})U_{Cd} \end{aligned}$$

ermittelt und vom gemessenen Probenspektrum subtrahiert werden.

Da der Probenuntergrund in Anbetracht der ihn hervorrufenden Streuprozesse sowohl wellenlängen- als auch temperaturabhängig ist, wurden Untergrundmessungen bei jeder der verwendeten Wellenlängen und bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

3. Absorptionskorrektur

Die Probentransmission in Vorwärtsrichtung ist durch

$$(3.11) \quad T_{Pr} = e^{-\mu d_{eff}}$$

gegeben, wobei d_{eff} die effektive Dicke der plattenförmigen Probe und μ den linearen Absorptionskoeffizienten des Probenmaterials bezeichnet. Dieser ist durch die Beziehung

$$(3.12) \quad \mu = \sum_i n_i(\sigma_i^{tot} + \sigma_i^{abs})$$

mit den totalen Streuwirkungsquerschnitten σ_i^{tot} und den Absorptionswirkungsquerschnitten σ_i^{abs} der in der Probe mit Teilchenkonzentrationen n_i vorhandenen Streuzentren der Sorte i verknüpft. Im Falle der SEB₆-Verbindungen dominiert trotz Verwendung des mit ^{11}B angereicherten Bors die Absorption durch die verbliebenen ^{10}B -Atome, so daß man (3.12) durch

$$(3.12') \quad \mu = n_{10B} \sigma_{10B}^{abs}$$

ersetzen kann. Für gestreute Neutronen ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Absorptionswirkungsquerschnitt gemäß

$$\sigma^{abs} \propto \lambda \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$$

von der Wellenlänge bzw. der Energie der Neutronen abhängt. Darüberhinaus ist die Länge des Neutronenweges durch die Probe vom Streuwinkel ϑ abhängig, so daß im allgemeinen die Probentransmission durch eine recht komplizierte Funktion von Einfallsenergie, Ausfallsenergie und Streuwinkel gegeben ist. Diese wird numerisch für jeden Flugzeitkanal und jeden Detektor berechnet und zur Korrektur der Flugzeitspektren benutzt.

Um die Absorptionsverluste der gestreuten Neutronen zu reduzieren, wurden die Proben nicht senkrecht, sondern in 45°-Stellung zum Einfallsstrahl angebracht, wodurch der Laufweg der gestreuten Neutronen in der Probe für die relevanten Streuwinkel im Mittel verkürzt wird (siehe Abb. 3.4).

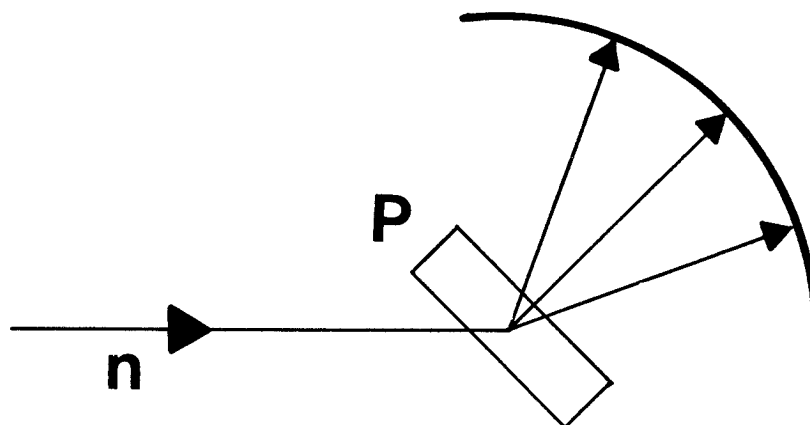


Abb. 3.4: Orientierung der Probe im Neutronenstrahl

Mit (3.11) läßt sich die optimale Probendicke abschätzen. Das Streusignal C_{Pr} ist einerseits proportional zur Anzahl der Streuzentren N_{Pr} im Strahl und damit zur Probendicke d_{eff} , wird aber andererseits mit $e^{-\mu d_{eff}}$ geschwächt. Aus

$$C_{Pr} \propto d_{eff} \cdot e^{-\mu d_{eff}}$$

ergibt sich durch Differenzieren eine optimale Probendicke $d_{opt} = \frac{1}{\mu}$.

4. Normierung auf Detektoransprechwahrscheinlichkeiten

Die verwendeten ^3He -Detektoren besitzen individuelle Ansprechwahrscheinlichkeiten

$$(3.13) \quad w_j(\lambda) = 1 - e^{-A_j \lambda} \quad ,$$

wobei die A_j detektorspezifische Größen bezeichnen, die über lange Zeiträume nicht konstant bleiben. Damit ist die korrigierte gemessene Probenzählrate $C_{Pr}^{D_j t_k}$ im k-ten Flugzeitkanal des j-ten Detektors gegeben durch

$$(3.14) \quad C_{Pr}^{D_j t_k} = N_{Pr} \int_{\Omega_{D_j}} \int_{\Delta E_k} w_j(\lambda) \left[\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_1}(Q, \omega) \right]_{Pr} d\Omega dE_1 \quad ,$$

wobei sich die Integration über den vom j-ten Detektor abgedeckten Raumwinkel Ω_{D_j} und das zum k-ten Flugzeitintervall gehörige Energieintervall ΔE_k erstreckt. Innerhalb dieser eng gefaßten Integrationsgrenzen kann man den Integranden als konstant ansehen:

$$(3.14') \quad C_{Pr}^{D_j t_k} = N_{Pr} w_j(\lambda_k) \left[\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_1}(Q, \omega) \right]_{Pr}^{D_j t_k} \Omega_{D_j} \Delta E_k \quad .$$

Zur Bestimmung der Ansprechwahrscheinlichkeit $w_j(\lambda)$ führt man eine Eichmessung an Vanadium durch, dessen gut bekannter totaler inkohärenter Wirkungsquerschnitt von $\sigma_V^{inc} = 5,06$ barn groß gegenüber dem kohärenten Wirkungsquerschnitt ist, so daß man Vanadium als isotropen Streuer betrachten kann. Unter Verwendung einer zu (3.14) analogen Gleichung gilt für die Vanadiummessung bei Summation über die elastische Linie:

$$\begin{aligned}
\sum_{k_{el}} C_V^{D_j t_k} &= N_V \int_{\Omega_{D_j}} \int_{\Delta E_{el}} w_j(\lambda) \left[\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_1}(Q, \omega) \right]_V d\Omega dE_1 \\
&= N_V w_j(\lambda_{el}) \int_{\Omega_{D_j}} \int_{\Delta E_{el}} \left[\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_1}(Q, \omega) \right]_V d\Omega dE_1 \\
&= N_V w_j(\lambda_{el}) \int_{\Omega_{D_j}} \int_0^\infty \left[\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE_1}(Q, \omega) \right]_V d\Omega dE_1 \\
(3.15) \quad &= N_V w_j(\lambda_{el}) \frac{\Omega_{D_j}}{4\pi} \sigma_V^{inc} .
\end{aligned}$$

Dabei wurde zunächst die Ansprechwahrscheinlichkeit des j-ten Detektors im Bereich der elastischen Linie als konstant angenommen und vor die Integrale gezogen, danach die Energieintegration wegen der Dominanz der elastischen Intensität auf alle möglichen Ausfallsenergien ausgedehnt und schließlich die Definition des totalen Wirkungsquerschnitts angewandt. Somit kann man bei Kenntnis des Detektorraumwinkels Ω_{D_j} durch Bestimmen der Anzahl N_V der bestrahlten Vanadiumatome und Summation über die Zählraten der elastischen Linie die Detektoransprechwahrscheinlichkeit $w_j(\lambda_{el})$, hiermit die Größe A_j aus (3.13) und damit die allgemeine Detektoransprechwahrscheinlichkeit $w_j(\lambda)$ ermitteln. Dadurch sind alle Voraussetzungen gegeben, um mittels (3.14') den DDWQ der Probe punktweise aus der korrigierten Probenzählrate $C_{Pr}^{D_j t_k}$ zu bestimmen.

Für jede gemessene Probe wurde auf diese Weise der DDWQ als Funktion von Q und ω experimentell ermittelt und im nächsten Schritt mit Theoriefunktionen verglichen. Deren freie Parameter, im wesentlichen Linienlagen, -breiten und -intensitäten für phononische und magnetische Anregungen bzw. die Kristallfeldparameter x und W , wurden mit Hilfe von least-squares-fits bestimmt. Zu diesem Zweck steht in Jülich eine umfangreiche Bibliothek von Auswerteprogrammen zur Verfügung, die auf einer IBM-Großrechenanlage zur Anwendung kommen.

3.3. MESSUNG DES ELEKTRISCHEN WIDERSTANDS

3.3.1. GRUNDLAGEN

In diesem Abschnitt soll in kurzer Form dargelegt werden, wie sich die Existenz lokalisierter magnetischer Momente in metallischen Systemen auf deren spezifischen elektrischen Widerstand auswirkt. Setzt man die Gültigkeit der Mathiesen'schen Regel voraus, so setzt sich der gesamte temperaturabhängige spezifische Widerstand gemäß

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ph}(T) + \rho_{mag}(T)$$

aus drei Beiträgen zusammen. Der auf Gitterdefekte zurückzuführende Restwiderstand ρ_0 ist temperaturunabhängig; die Temperaturabhängigkeit des auf Elektron-Phonon-Wechselwirkung beruhenden Anteils $\rho_{ph}(T)$ wird durch das bekannte Bloch-Grüneisen-Gesetz beschrieben: für $T \ll \Theta_D$ ist $\rho_{ph}(T) \propto T^5$, für $T \geq \Theta_D$ gilt $\rho_{ph}(T) \propto T$. Der im Rahmen dieser Arbeit interessante Beitrag zum Gesamtwiderstand ist der magnetische Anteil $\rho_{mag}(T)$, der sich im Fall metallischer SE-Verbindungen mit Kristallfeldaufspaltung nach Fulde [40] folgendermaßen berechnet:

Der spezifische Widerstand ρ ist durch

$$(3.16) \quad \rho^{-1}(T) = \frac{ne^2}{m^*} \int_{-\infty}^{\infty} \tau(T, \omega) \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega} \right) d\omega$$

mit der temperatur- und frequenzabhängigen Lebensdauer τ der Leitungselektronen verknüpft; dabei bezeichnen n die Leitungselektronendichte und f die Fermi-Verteilungsfunktion. Bei der Berechnung der Lebensdauer τ unterscheidet Fulde zwei Grenzfälle, nämlich Legierungen mit stark verdünnten magnetischen Momenten ($c \ll 1$) und konzentrierte Systeme ($c = 1$), in denen die SE-Ionen ein reguläres Gitter bilden. Für erstere gilt

$$(3.17) \quad \hbar\tau^{-1} = \pi c N(E_F) (g_J - 1)^2 J_{ex}^2 \sum_{ij} \left| \langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle \right|^2 \left\{ (n_i + n_j) + (n_i - n_j) \tanh \frac{\hbar\omega - \delta_{ij}}{2kT} \right\},$$

wobei n_i, n_j die thermischen Besetzungszahlen der Kristallfeldniveaus Γ_i, Γ_j und $N(E_F)$ die Elektronenzustandsdichte an der Fermikante für eine Spinrichtung bezeichnen. Während der erste Teil in (3.17) elastische Streuprozesse innerhalb der

Niveaus beschreibt, berücksichtigt der zweite Teil inelastische Streuprozesse, wobei neue Streukanäle immer dann geöffnet werden, wenn die Energie $\hbar\omega$ und die Niveaufspaltung δ_{ij} vergleichbar groß sind. Für ein gegebenes Kristallfeldschema kann durch Einsetzen von (3.17) in (3.16) und numerische Durchführung der ω -Integration der magnetische Widerstandsanteil unter Berücksichtigung von Austauschwechselwirkung und isotroper Coulomb-Wechselwirkung berechnet werden; dabei entfällt die Temperaturabhängigkeit für Temperaturen, die groß gegen die Aufspaltung des Kristallfeld-Grundzustandsmultipletts, aber klein gegen die Anregungsenergien der höheren Kristallfeld-Multipletts sind. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich z.B. für PrB_6 mit einem Γ_5 -Triplet als Grundzustand

$$(3.18) \quad \rho_{mag} = \frac{\pi m^* c N(E_F)}{\hbar n e^2} (g_J - 1)^2 J_{ex}^2 \sum_{ij} \left| \langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle \right|^2 ,$$

so daß im Grenzfall kleiner SE-Konzentrationen c der magnetische Widerstandsanteil ρ_{mag} proportional zu c anwächst.

Im Grenzfall $c = 1$ hängt die Berechnung der Lebensdauer τ davon ab, wie stark die benachbarten SE-Ionen miteinander wechselwirken. Ansätze hierzu sowie zur Berücksichtigung der in (3.17) nicht enthaltenen asphärischen Coulombstreuung sind in der Literatur zu finden [34] [41] [42]. Fisk und Johnston [43] haben an konzentriertem PrB_6 gezeigt, daß die asphärische Coulombstreuung eine mit der Austauschstreuung vergleichbare Größenordnung besitzen kann.

3.3.2. MESSMETHODE

Vorbemerkung: In Ergänzung zu den im folgenden ausführlich beschriebenen Messungen im Entmagnetisierungskryostaten bei Temperaturen zwischen 40 Millikelvin und 20 K wurde der spezifische Widerstand der SEB_6 -Proben auch in einer Heliumkanne zwischen 4,2 K und Raumtemperatur gemessen. Auf eine explizite Beschreibung dieser Kannenmessungen soll wegen vergleichsweise einfacher Durchführbarkeit und weitgehender Übereinstimmung in der Meßmethode verzichtet werden.

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstands der SEB_6 -Proben wird aus dem Referenzgang eines Lock-in-Verstärkers (PAR, Mod. 124) über einen in

Relation zum Probenwiderstand großen Innen- und gegebenenfalls Vorwiderstand von zusammen einigen Kiloohm der Probe ein Wechselstrom von typischerweise einigen Milliampère aufgeprägt. Die an der Probe abfallende Spannung wird zunächst durch einen Vorverstärker (PAR, Mod.116) im Verhältnis 1:100 vorverstärkt und nach weiterer Verstärkung und Gleichrichtung im Lock-in-Verstärker über den y-Eingang eines x-y-Schreibers registriert. Eine niederfrequente Leitfähigkeitsmeßbrücke (SHE Mod.PCB) bestimmt im 4-Pol-Betrieb den als Maß für die Probertemperatur benutzten Leitwert σ des Germaniumwiderstands und erzeugt ein diesem Leitwert proportionales Gleichspannungssignal, welches über den x-Eingang des Schreibers aufgezeichnet wird²⁾.

Die Wahl der verwendeten Wechselstromfrequenz von 117 Hz wurde im Hinblick auf geringe Störungen durch die Netzfrequenz (50 Hz) einerseits und eine gute Anpassung von Vorverstärker und Lock-in-Verstärker an den Quellwiderstand andererseits getroffen. Die verwendeten Stromstärken stellen einen Kompromiß zwischen der Stärke des zu messenden Spannungssignals ($\propto I$) und der zur Vermeidung von Aufheizung durch Joule'sche Wärme möglichst niedrig zu haltenden elektrischen Leistung in Probe und Zuleitungen ($\propto I^2$) dar. Die Messung erfolgt bei gleicher Phasenlage von Signal- und Referenzkanal.

3.3.3. MESSAPPARATUR

Zur Erzeugung tiefer Temperaturen bis unter 40 Millikelvin eignet sich das in [44–46] behandelte Verfahren der adiabatischen Entmagnetisierung von paramagnetischen Salzen. Der zur Messung des spezifischen Widerstands im Temperaturbereich von 40 Millikelvin bis etwa 20 K benutzte ⁴He-Entmagnetisierungskryostat soll anhand von Abb. 3.5 beschrieben werden.

²⁾Bei den oben erwähnten ergänzenden Messungen in der Heliumkanne erfolgt die Temperaturmessung mit einer Siliziumdiode, deren Widerstand registriert und mit einem elektronischen Thermometer (Lake Shore Cryotronics Mod. DRC-70) in ein bereits zur Temperatur proportionales Spannungssignal umgewandelt wird.

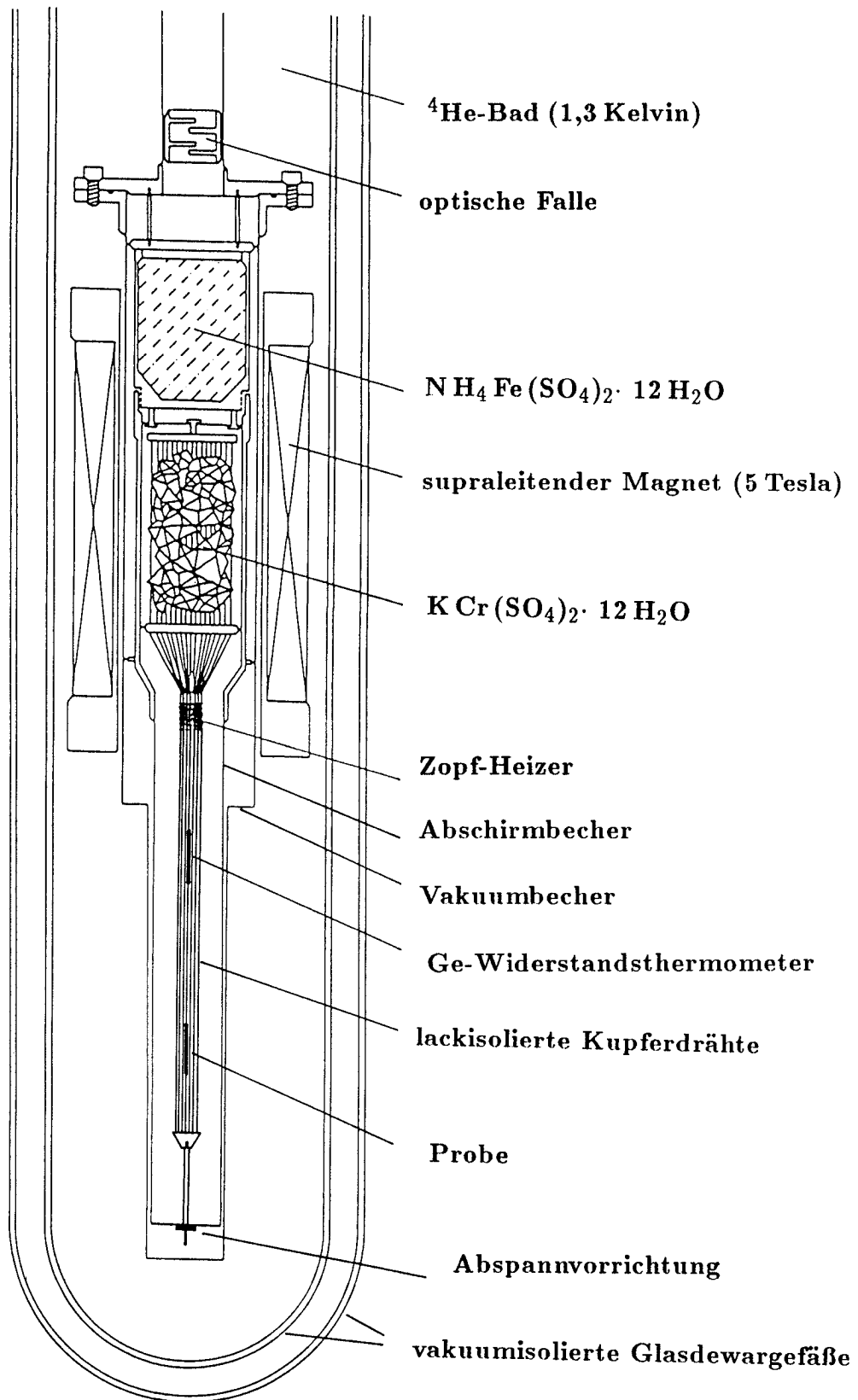


Abb. 3.5: Der ^4He -Entmagnetisierungskryostat

Im Innenraum zweier ineinandergestellter, zur Aufnahme von flüssigem Stickstoff bzw. Helium bestimmter Glasdewargefäße befindet sich die eigentliche Entmagnetisierungseinheit. Sie besteht aus einem supraleitenden Magneten (American Magnetics, 5 Tesla, 40 mm Bohrung) und zwei paramagnetischen Salzen, die von einem Abschirm- und einem Vakuumbecher umgeben sind. Das Abschirmsalz (Eisenammoniumalaun $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) steht mit dem aus Kupfer bestehenden Abschirmbecher in thermischem Kontakt, während das Entmagnetisierungssalz (Kaliumchromalaun $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) mit dem daran befindlichen Kupferzopf durch eine Kunststoffhalterung thermisch von seiner Umgebung isoliert ist. Durch diese Anordnung wird verhindert, daß Restgasteilchen thermische Energie von dem im Heliumbad befindlichen, mit 1,3 K relativ warmen Vakuumbecher direkt auf das Entmagnetisierungssalz und den Kupferzopf übertragen können. Der Kupferzopf besteht aus dünnen, lackisolierten Drähten, in welche die Probe sowie ein zur Temperaturmessung benutzter Germaniumwiderstand eingebettet sind und die an ihrem oberen Ende in ein Geflecht übergehen, um das herum das Entmagnetisierungssalz aus einer übersättigten Lösung auskristallisiert ist. Dadurch wird eine gute thermische Ankopplung von Probe und Germaniumwiderstand an das Salz gewährleistet. Um den Kupferzopf ist ein Manganinheizdraht gewickelt, wodurch mittels einer externen Stromquelle ein definiertes Aufheizen des Systems ermöglicht wird. Der aus Edelstahl bestehende, vom Magneten umgebene Vakuumbecher ist mit Hilfe einer Indiumdichtung gasdicht mit seinem Deckel verschraubt, der Abschirmbecher mit drei Nylon-Gewindestangen thermisch isoliert an diesem Deckel aufgehängt. Eine Abspannvorrichtung, mit der der Kupferzopf im Abschirmbecher gespannt wird, sowie einige Nylon-Abstandshalter, welche den Abschirmbecher im Vakuumbecher fixieren, verhindern eine unkontrollierte Erwärmung der Probe durch von außen übertragene Vibrationen, während eine aus geschwärzten, gegeneinander versetzten Blenden aufgebaute optische Falle die Entmagnetisierungseinheit gegen von oben einfallende Strahlung abschirmt. Die elektrischen Zuleitungen bestehen im Vakuumbecher zum Teil aus dünnen, supraleitenden NbTi-Drähten, sonst aus Kupferdrähten. Sie sind zur Vermeidung von Induktionsschleifen paarweise miteinander verdreht und zur Reduzierung der Wärmeleitung auf der Temperatur des Abschirmbechers thermisch abgefangen.

3.3.4. MESSVORGANG

Zur Vorbereitung einer Messung wird die Meßapparatur nach Einbau der Probe durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff in das äußere Glasdewargefäß über Nacht vorgekühlt. Im nächsten Schritt füllt man das innere Glasdewargefäß mit flüssigem ^4He , nachdem man den Vakuumbecher mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe bis auf ca. 10^{-5} Torr evakuiert und bis ca. 10^{-1} Torr mit ^3He als Wärmeaustauschgas begast hat. Dieses dient zunächst zur weiteren Abkühlung des Entmagnetisierungssystems und wird später zur Abfuhr der Magnetisierungswärme benötigt. Wenn der Heliumkryostat gefüllt ist, reduziert man die Temperatur des Systems durch Dampfdruckerniedrigung über dem flüssigen ^4He weiter bis auf ca. 1,3 K. Danach erzeugt man durch Hochfahren der Stromversorgung für den supraleitenden Magneten bis auf maximal 56 Ampère ein Entmagnetisierungsfeld von ca. 5 Tesla, pumpt zur thermischen Isolation der magnetisierten Salzpille das Austauschgas ab und führt durch langsames Reduzieren des Magnetstroms die Entmagnetisierung durch, wobei Reste des Austauschgases ausgefroren werden. Schließlich wird eine Endtemperatur von unter 40 Millikelvin erreicht. Darauf beginnt die eigentliche Messung, in deren Verlauf man die Probertemperatur durch vorsichtiges Hochregeln des Heizstroms kontinuierlich bis auf ca. 20 K erhöht, während gleichzeitig mit dem x-y-Schreiber der Spannungsabfall an der Probe gegen den Leitwert des Germaniumwiderstands registriert wird.

3.3.5. AUSWERTUNG

Zur Auswertung der erhaltenen Schreiberdiagramme ist zunächst die Kenntnis der Temperatur-Leitwert-Charakteristik des verwendeten Germaniumwiderstands erforderlich. Zur Beschreibung dieser Charakteristik eignet sich (siehe [44] [45]) die Formel

$$(3.19) \quad \frac{1}{T} = \sum_{k=-1}^{n-2} A_k (\log R)^k$$

mit $R = \frac{1}{\sigma}$, wobei die n freien Konstanten A_k mit Hilfe von n Eichpunkten (σ_i, T_i) bestimmt werden müssen (die z.B. durch die Registrierung der Leitwerte bei bekannten Sprungtemperaturen von Supraleitern gewonnen werden können). Bei diesem Verfahren sind die Einheiten für die Leitwerte σ_i bzw. die Widerstandswerte

R_i so zu wählen, daß die durch den Summanden $k = -1$ in (3.19) hervorgerufene Definitionslücke bei $\log R = 0$ außerhalb des relevanten Meßbereichs auftritt.

Aufbauend auf dem Gauß'schen Algorithmus wurde das Computerprogramm "TFIT" erstellt (siehe Anhang A), welches bei Eingabe von n Eichpunkten die n Koeffizienten A_k berechnet. Es erwies sich als sinnvoll, den Temperaturbereich von 30 Millikelvin bis ca. 25 K in einen Tieftemperaturbereich ($T < 6$ K) und einen Hochtemperaturbereich ($T > 6$ K) zu unterteilen und die beschriebene Anpassung für beide Bereiche getrennt durchzuführen. Hierzu wurden acht bereits bekannte Eichpunkte verwendet [47]. Das Resultat der Anpassung für beide Bereiche ist dem Anhang A zu entnehmen.

Zur Auswertung der Schreiberregistrierung sowohl der Kannenmessungen als auch der Messungen im Entmagnetisierungskryostaten wurde unter Einbeziehung der mit dem Programm "TFIT" erhaltenen Temperaturformeln das Computerprogramm "RES" geschrieben (siehe Anhang B). Es berechnet bei Eingabe der geometrischen Daten der Probe und weiterer versuchsspezifischer Parameter für einen gegebenen Punkt der Schreiberregistrierung den spezifischen elektrischen Widerstand ρ der Probe und gegebenenfalls die zugehörige Temperatur T^3), speichert die einzelnen Wertepaare ab und stellt sie mit Hilfe eines Plotters graphisch dar.

Zu jeder Probe wurden auf diese Art und Weise ca. 100 Meßpunkte aus der Schreiberregistrierung aufgenommen und zur Erzeugung der $\rho(T)$ -Kurve benutzt.

³⁾ Aus der Schreiberregistrierung der Kannenmessungen kann die Temperatur direkt abgelesen werden.

4. Ergebnisse

4.1. NEUTRONENSTREUUNG

Anhand von Abb. 4.1 soll ein für die durchgeführten Messungen charakteristisches Flugzeitspektrum erläutert werden; dargestellt ist die Neutronenzählrate als Funktion der Flugzeit am Beispiel einer bei einer Einfallenergie $E_0 = 3,14 \text{ meV}$ und $T = 200 \text{ K}$ gemessenen CeB_6 -Probe. Man erkennt in den Kanälen 10 bis 140 ein Gebirge von inelastischen Linien und in den Kanälen 150 bis 490 quasielastische magnetische Streuung (QE), der um den elastischen Kanal 301 herum die stark ausgeprägte elastische Linie überlagert ist, deren Linienbreite (± 5 Kanäle bzw. $\pm 40 \mu\text{eV}$) durch die Energieauflösung des Spektrometers bedingt ist und deren Intensität elastische inkohärente Kernstreuung (evtl. auch Kern-Bragg-Streuung) enthält. Die den einzelnen Flugzeitkanälen entsprechenden Energieüberträge sind aus der am oberen Bildrand eingezeichneten, aus der nichtlinearen Beziehung (3.6) resultierenden Energieskala ersichtlich.

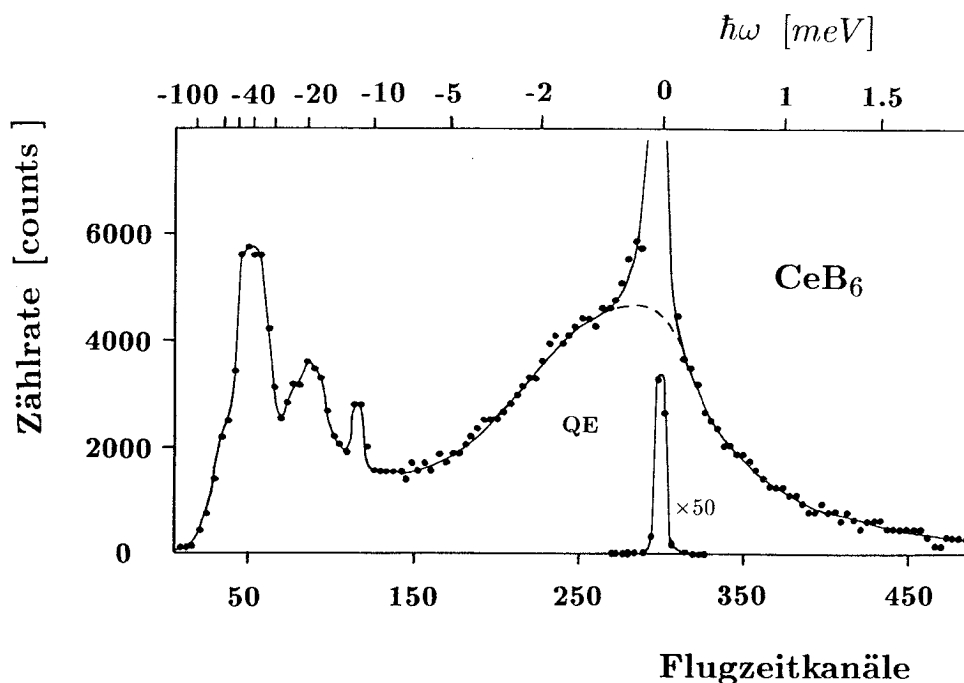


Abb. 4.1 : Flugzeitspektrum von CeB_6 ; die dargestellten Meßpunkte sind über je vier Flugzeitkanäle gemittelt

Im oberen Teil von Abb. 4.2 ist dasselbe Spektrum in der Energiedarstellung gezeigt; aufgetragen ist hier der DDWQ gegen den Energieübertrag. Die starke Verzerrung gegenüber Abb. 4.1 rührt daher, daß sich die in einem Flugzeitkanal registrierte Intensität mit zunehmendem Abstand vom elastischen Kanal auf ein zunehmend breiteres Energieband verteilt. Zur Erläuterung des physikalischen Hintergrunds der erwähnten inelastischen Anregungen werden in Abb. 4.2 zum Vergleich die unter gleichen Bedingungen ($E_0 = 3,14 \text{ meV}$, $T = 200 \text{ K}$) gemessenen Spektren von $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ und von $\text{Ce}_{.10}\text{La}_{.90}\text{B}_6$ herangezogen. Alle drei Spektren sind qualitativ gleich, jedoch führt die Verringerung der Cer-Konzentration zu einer entsprechenden Abnahme der magnetischen Intensität sowohl in der quasielastischen Linie als auch in der bei ca. 47 meV (540 K) auftretenden, von der Kristallfeldaufspaltung herrührenden Anregung. Die übrigen in Abb. 4.2 zu erkennenden Anregungen sind phononischen Ursprungs und sollten bei allen drei Proben näherungsweise gleich sein. Interessant ist, daß das energetisch niedrigstliegende Phonon, bei dem nur die SE-Atome schwingen, mit abnehmender Cer-Konzentration an Intensität zunimmt, wobei sich seine Lage um etwa 10% von $12,1 \text{ meV}$ nach $13,1 \text{ meV}$ verschiebt. Während die Intensitätszunahme mit dem gegenüber den Cer-Atomen deutlich größeren Wirkungsquerschnitt der Lanthan-Atome zu erklären ist, sind die Ursachen für das "shiften" des Phonons nicht offensichtlich; durch die gegenüber der Cer-Atomen um ca. 1% geringere Masse der Lanthan-Atome allein ist dieser Effekt nicht zu erklären. Sicherlich spielt auch die geringfügige Variation des Gitterparameters als Funktion der Cer-Konzentration eine Rolle; eine solche Abhängigkeit wurde bei höherenergetischen Phononenmoden mittels Ramanspektroskopie gefunden [48].

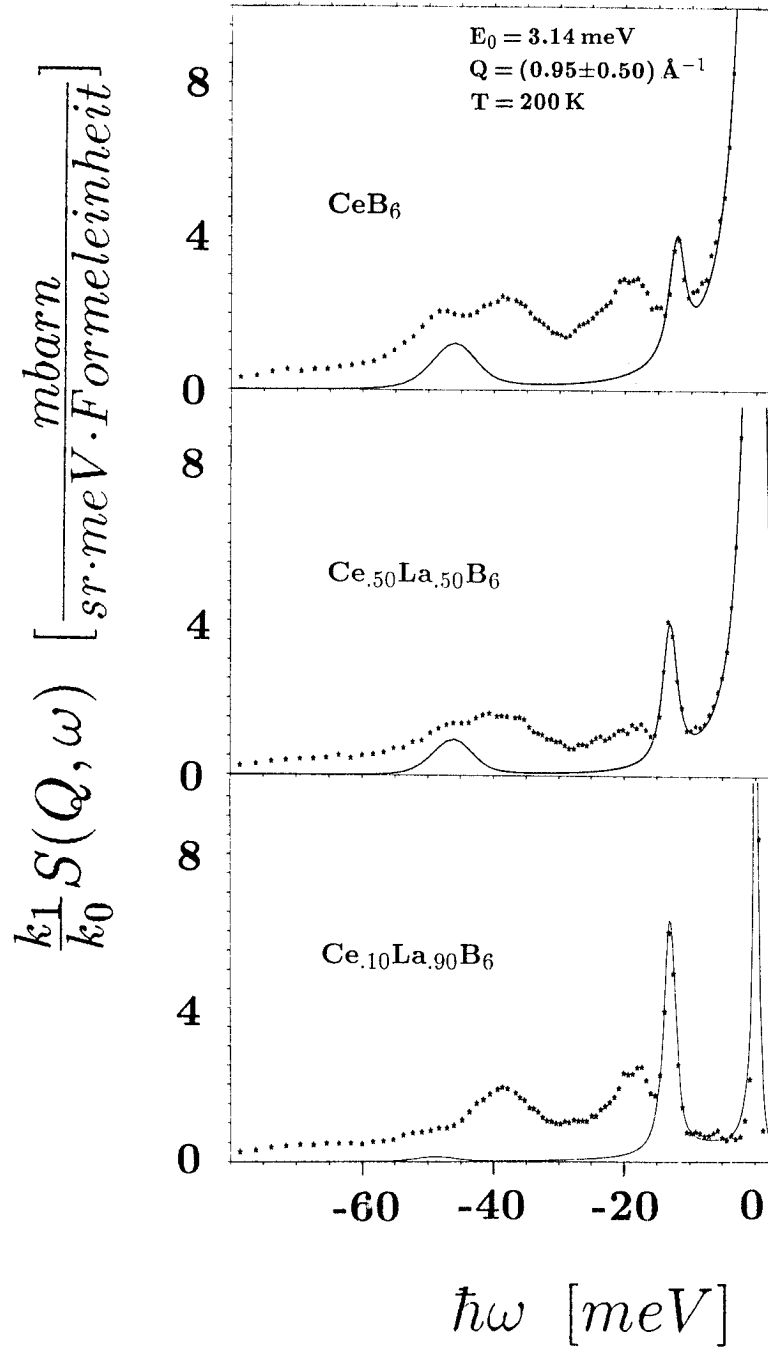


Abb. 4.2: Vergleich der Anregungsspektren von CeB_6 , $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{B}_6$ und $\text{Ce}_{0.10}\text{La}_{0.90}\text{B}_6$; die durchgezogene Linie stellt einen Fit dar, der nur die quasielastische Intensität bei $\hbar\omega = 0$, das energetisch niedrigstliegende Phonon bei $\hbar\omega \approx 13 \text{ meV}$ und die Kristallfeldanregung bei $\hbar\omega \approx 47 \text{ meV}$ berücksichtigt.

Zur Untersuchung der jeweiligen Kristallfeld-Grundzustände wurden die Substanzen CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 bei einer Temperatur von 1,5 K jeweils mehrere Stunden lang gemessen. Dabei werden in den Spektren auf der Neutronen-Energieverlustseite Anregungen in den Proben bis zu einer durch die Neutroneneinfallsenergie E_0 gegebenen maximalen Anregungsenergie sichtbar. Abb. 4.3 zeigt die Resultate für die genannten drei Substanzen. Alle drei Spektren ließen sich durch je eine schmale und eine breite inelastische Linie fitten. Bei CeB_6 liegt die schmale Linie ($\text{FWHM} = 0,35 \text{ meV}$) mit einer Anregungsenergie von $\Delta = 0,5 \text{ meV}$ energetisch tiefer als die breite Linie ($\text{FWHM} = 0,95 \text{ meV}$) mit $\Delta = 1,0 \text{ meV}$. Bei PrB_6 liegen die Verhältnisse genau umgekehrt, die schmale Linie ($\text{FWHM} = 0,35 \text{ meV}$) liegt bei $\Delta = 1,8 \text{ meV}$, die breite ($\text{FWHM} = 1,85 \text{ meV}$) bei $\Delta = 0,8 \text{ meV}$. Beim NdB_6 schließlich ist die Lage beider Linien ($\text{FWHM} = 0,2 \text{ meV}$ bzw. $1,35 \text{ meV}$) mit $\Delta = 1,1 \text{ meV}$ nahezu gleich.

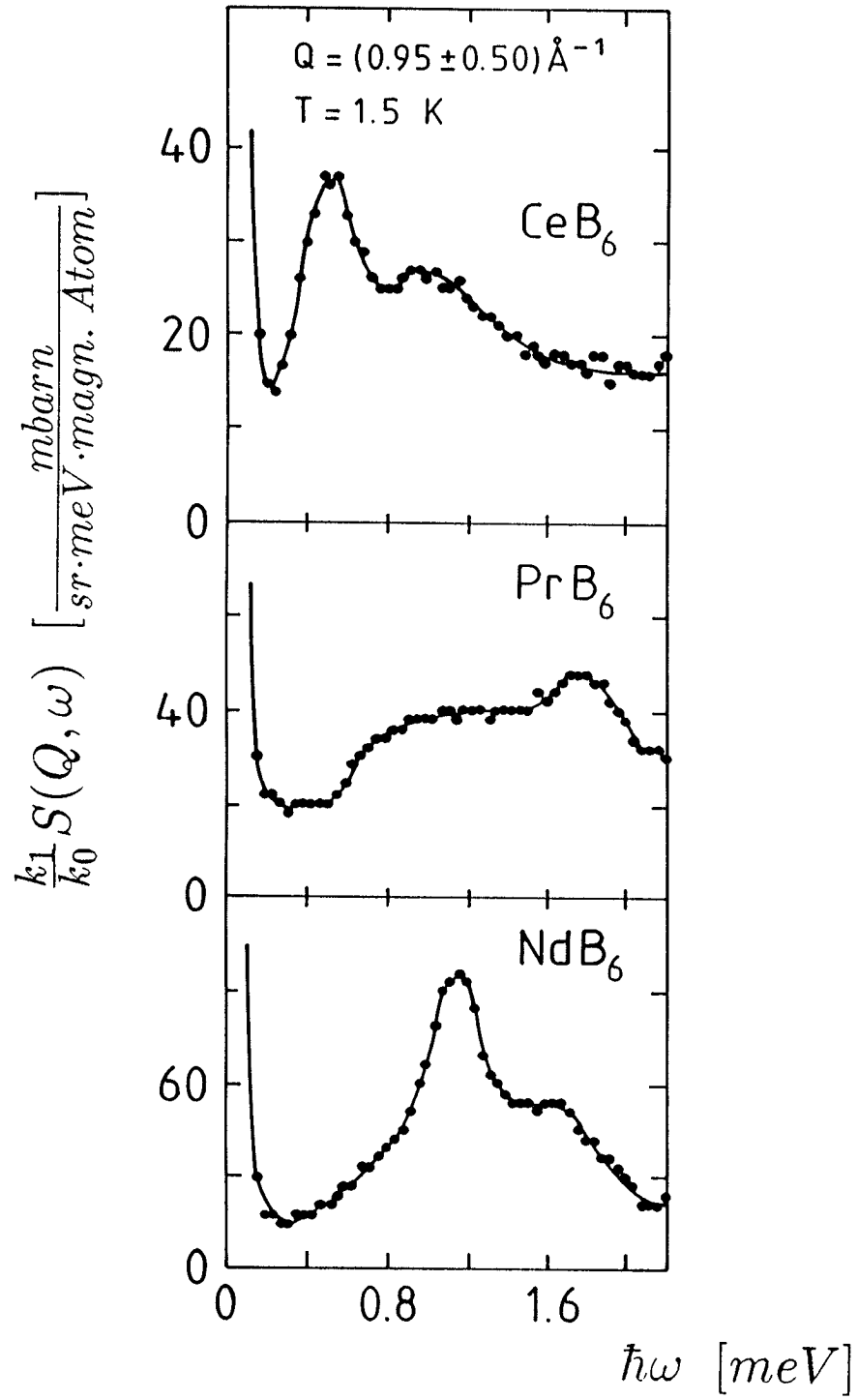


Abb. 4.3 : Niederenergetische Anregungsspektren in CeB₆, PrB₆ und NdB₆

Da die Spektren aus Abb. 4.3 durch Mittelung der Streufunktion $S(Q, \omega)$ über einen relativ weiten Q -Bereich ($Q = (0,95 \pm 0,50) \text{ \AA}^{-1}$) entstanden sind, geben sie die Zustandsdichte der beobachteten Anregungen wieder. Um erste Anhaltspunkte bezüglich der Dispersion dieser Anregungen zu bekommen, wurden die Spektren in Q -Bänder von $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ Bandbreite zerlegt. Nachdem diese einzeln analysiert worden waren, wurden Q -Bänder mit ähnlichem spektralen Aussehen wieder zu größeren Q -Bereichen zusammengefaßt, um die infolge der geringen Zählraten bei den einzelnen Q -Bändern schlechte Statistik wieder zu verbessern. Das Resultat dieser Untersuchung ist auf den folgenden Seiten dargestellt.

Bei CeB_6 (Abb. 4.4) wurden zwei Q -Bereiche unterschieden. Wie schon in Abb. 4.3 treten zwei Linien auf, die im Bereich niedriger Q etwas deutlicher ausgeprägt sind als im Bereich hoher Q . Bezüglich Linienlage und Linienbreite weisen beide Q -Bereiche jedoch keine signifikanten Unterschiede auf.

Anders liegen die Verhältnisse im Fall des PrB_6 (Abb. 4.5); hier lassen sich sinnvoll drei Q -Bereiche unterscheiden. Im unteren sowie im oberen Q -Bereich dominiert die höherenergetische Anregung bei etwa $1,7 \text{ meV}$ Anregungsenergie, während im mittleren Q -Bereich die niederenergetische Anregung bei etwa $0,7 \text{ meV}$ Anregungsenergie sehr deutlich hervortritt.

Bei NdB_6 (Abb. 4.6) schließlich kann man wiederum zwei Q -Bereiche unterscheiden, in denen die Spektren drastisch differieren. Im Bereich niedriger Q tritt eine intensive Linie bei etwa $1,7 \text{ meV}$ Anregungsenergie auf, die im Bereich höherer Q fast völlig verschwindet. Hingegen tritt hier die schon in Abb. 4.3 dominierende Linie bei $1,1 \text{ meV}$ sehr viel deutlicher hervor als im Bereich niedriger Q .

An dieser Stelle muß jedoch betont werden, daß die oben beschriebene Zerlegung der Flugzeitspektren in Q -Bänder nur grobe qualitative Aussagen bezüglich der Dispersion der beobachteten Moden erlaubt. Die genaue Ermittlung der entsprechenden Dispersionskurven erfordert die Herstellung eines Monodomänen-Einkristalls und Messungen an einem Dreiachsenspektrometer, was einen wesentlich größeren Meßaufwand bedingt als die in dieser Arbeit angewandte Flugzeitmethode. Die hier möglichen Aussagen über Intensität und Energiebereich der magnetischen Anregungen in den betrachteten Systemen liefern daher wichtige Vorinformationen für solche Messungen an einem Dreiachsenspektrometer.

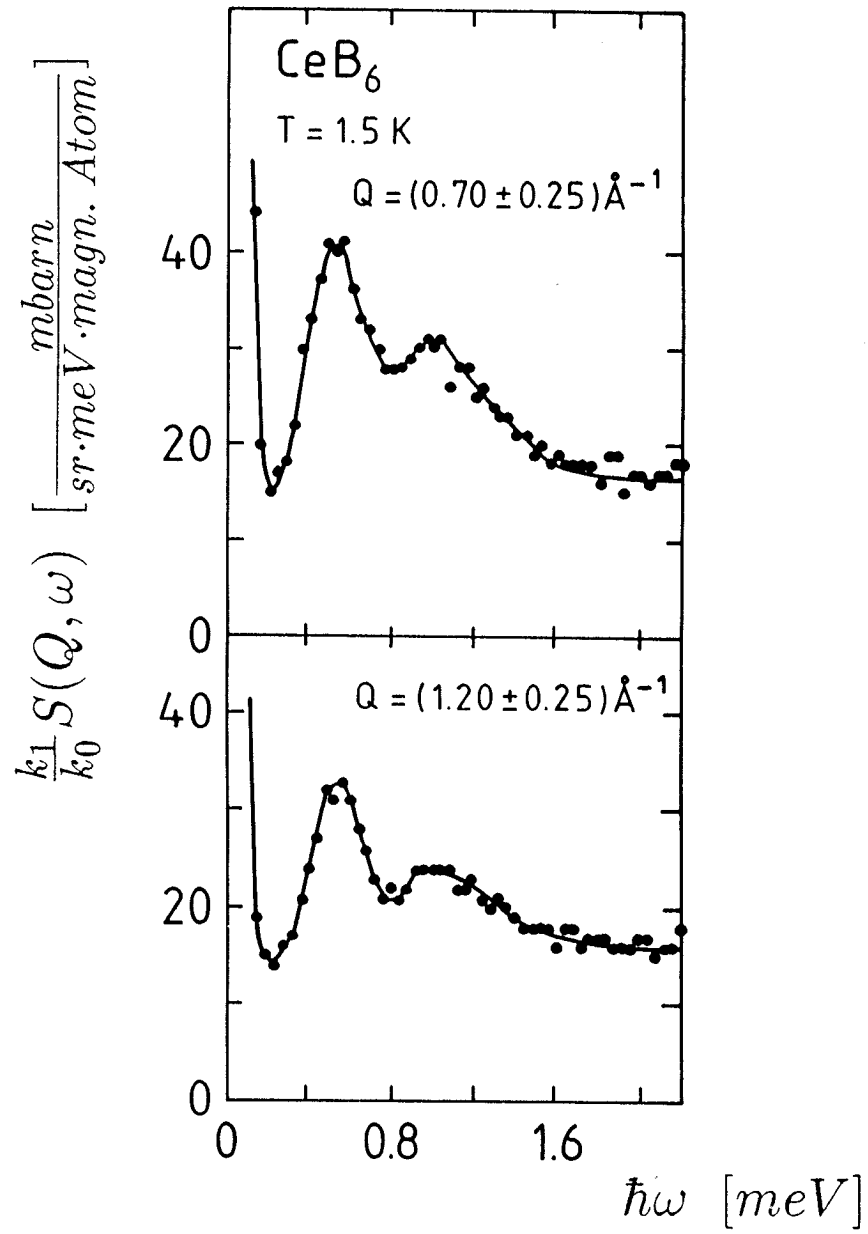


Abb. 4.4: Anregungsspektren von CeB_6 für verschiedene Q -Bereiche

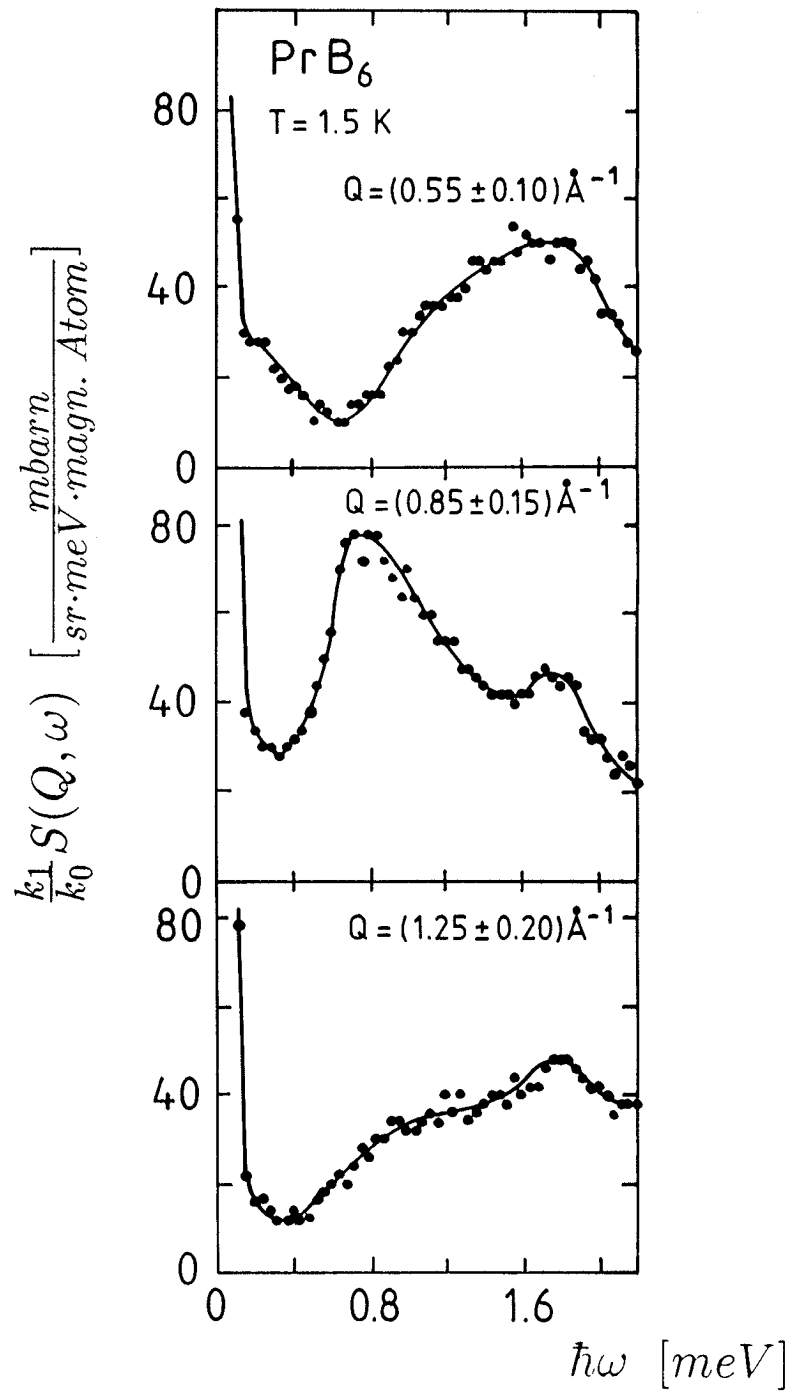


Abb. 4.5: Anregungsspektren von PrB₆ für verschiedene Q-Bereiche

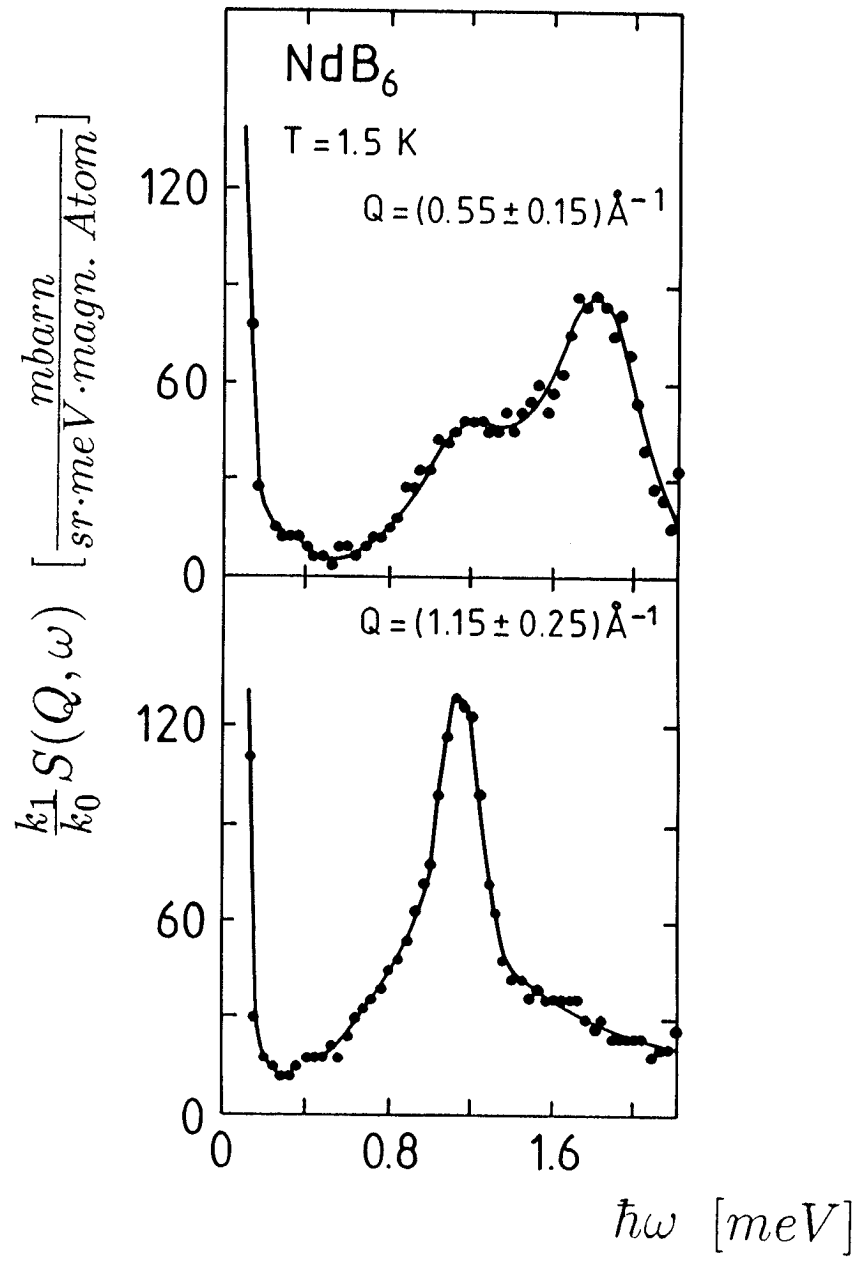


Abb. 4.6 : Anregungsspektren von NdB_6 für verschiedene Q -Bereiche

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der beobachteten Anregungen wurden die Messungen bei einer Reihe von Temperaturen sowohl unterhalb als auch knapp oberhalb der jeweiligen Ordnungstemperaturen und schließlich bei im Vergleich zu den Ordnungstemperaturen hohen Temperaturen (50 K bis 200 K) durchgeführt. Die Resultate dieser Temperaturanalyse sollen anhand der auf den folgenden Seiten gezeigten Spektren erläutert werden.

In Abb. 4.7 sind die bei gleicher Spektrometerkonfiguration gemessenen Anregungsspektren von CeB_6 bei acht verschiedenen Temperaturen zwischen 1,5 K und 14,4 K dargestellt. Die linken vier Teilbilder ($T = 1,5 \text{ K}$ bis $T = 2,2 \text{ K}$) stellen Messungen in der antiferromagnetisch dipolar geordneten Phase dar ($T_N = 2,3 \text{ K}$). Sie zeigen alle die für die 1,5 K-Messung bereits anhand von Abb. 4.3 beschriebene Doppelstruktur im Anregungsspektrum. Dabei bleibt die breite Linie nahezu unverändert, während die schmale Linie sich von $\Delta = 0,5 \text{ meV}$ zu $\Delta = 0,4 \text{ meV}$ verlagert, wobei ihre Linienbreite (FWHM) von 0,35 meV auf 0,5 meV zunimmt, wodurch das Spektrum insgesamt an Struktur verliert.

Ein qualitativ anderes Aussehen zeigen die oberhalb der Ordnungstemperatur gemessenen Spektren, dargestellt auf den rechten vier Teilbildern ($T = 2,4 \text{ K}$ bis $T = 14,4 \text{ K}$). Sie ließen sich durch je eine quasielastische Linie fitten, deren halbe Linienbreite (HWHM) kontinuierlich von 0,5 meV bei $T = 2,4 \text{ K}$ bis auf 0,9 meV bei $T = 14,4 \text{ K}$ zunimmt. Dabei wird die aufgrund des "detailed balance"-Prinzips (3.5) zunächst asymmetrisch erscheinende quasielastische Linie mit steigender Temperatur zunehmend symmetrisch. Ein Einfluß der antiferroquadrupolaren Ordnung bei $T_Q = 3,3 \text{ K}$ auf das Aussehen des Spektrums ist nicht zu erkennen. Bei weiter gesteigerten Temperaturen bleibt das Spektrum quasielastisch, wobei die Linienbreite mit der Temperatur weiter zunimmt (vgl. Abb. 4.10).

CeB₆

$$E_0 = 3.14 \text{ meV}$$

$$Q = (0.95 \pm 0.50) \text{ \AA}^{-1}$$

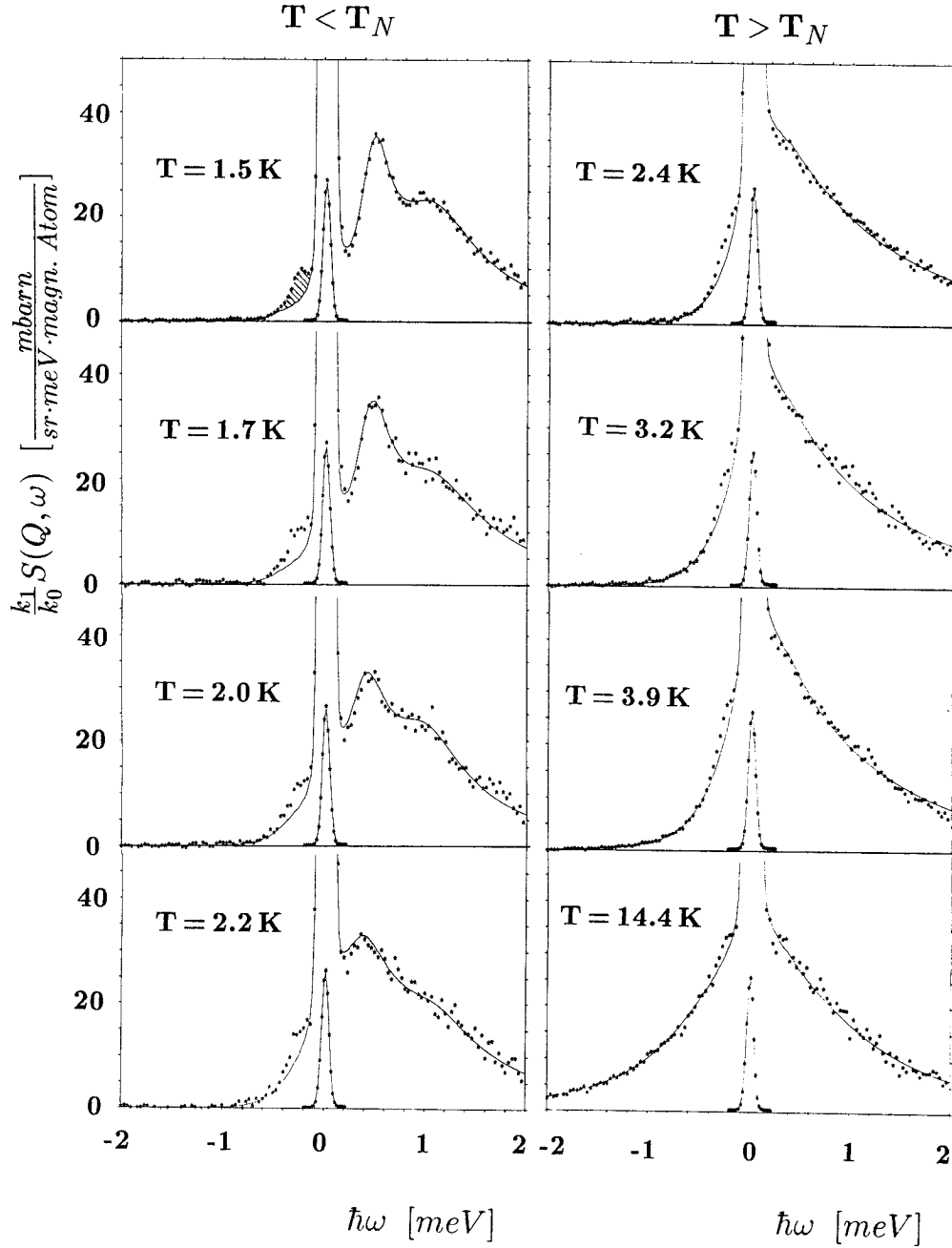


Abb. 4.7 : Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von CeB₆; bei der links neben der quasielastischen Linie auftretenden Intensität (im 1,5 K-Teilbild schraffiert) handelt es sich um einen artifiziellen Effekt (ein sogenanntes "Spurion").

Abb. 4.8 zeigt in fünf Teilbildern die Temperaturabhängigkeit des PrB_6 -Anregungsspektrums. Ähnlich wie bei CeB_6 ist bei allen Messungen in der antiferromagnetisch dipolar geordneten Phase ($T = 1,5 \text{ K}$ bis $T = 4,8 \text{ K}$) die Struktur der Spektren weitgehend gleich. Beide Linien verlagern sich mit steigender Temperatur geringfügig zu kleineren Anregungsenergien, die schmale Linie von $\Delta = 1,8 \text{ meV}$ zu $\Delta = 1,65 \text{ meV}$, die breite Linie von $\Delta = 0,8 \text{ meV}$ zu $\Delta = 0,65 \text{ meV}$. Dabei wird die schmale Linie zusehends breiter und intensitätsschwächer.

Die beiden unteren Teilbilder ($T = 7,5 \text{ K}$ bzw. $T = 14,4 \text{ K}$) zeigen Messungen oberhalb der Ordnungstemperatur ($T_{N_1} = 6,9 \text{ K}$). In beiden Spektren tritt keine inelastische Streuung mehr auf. Statt dessen erkennt man, wie im Fall von CeB_6 , eine quasielastische Linie, die bei $T = 14,4 \text{ K}$ breiter ist als bei $T = 7,5 \text{ K}$. Auch hier setzt sich die Zunahme der quasielastischen Linienbreite bei höheren Temperaturen fort.

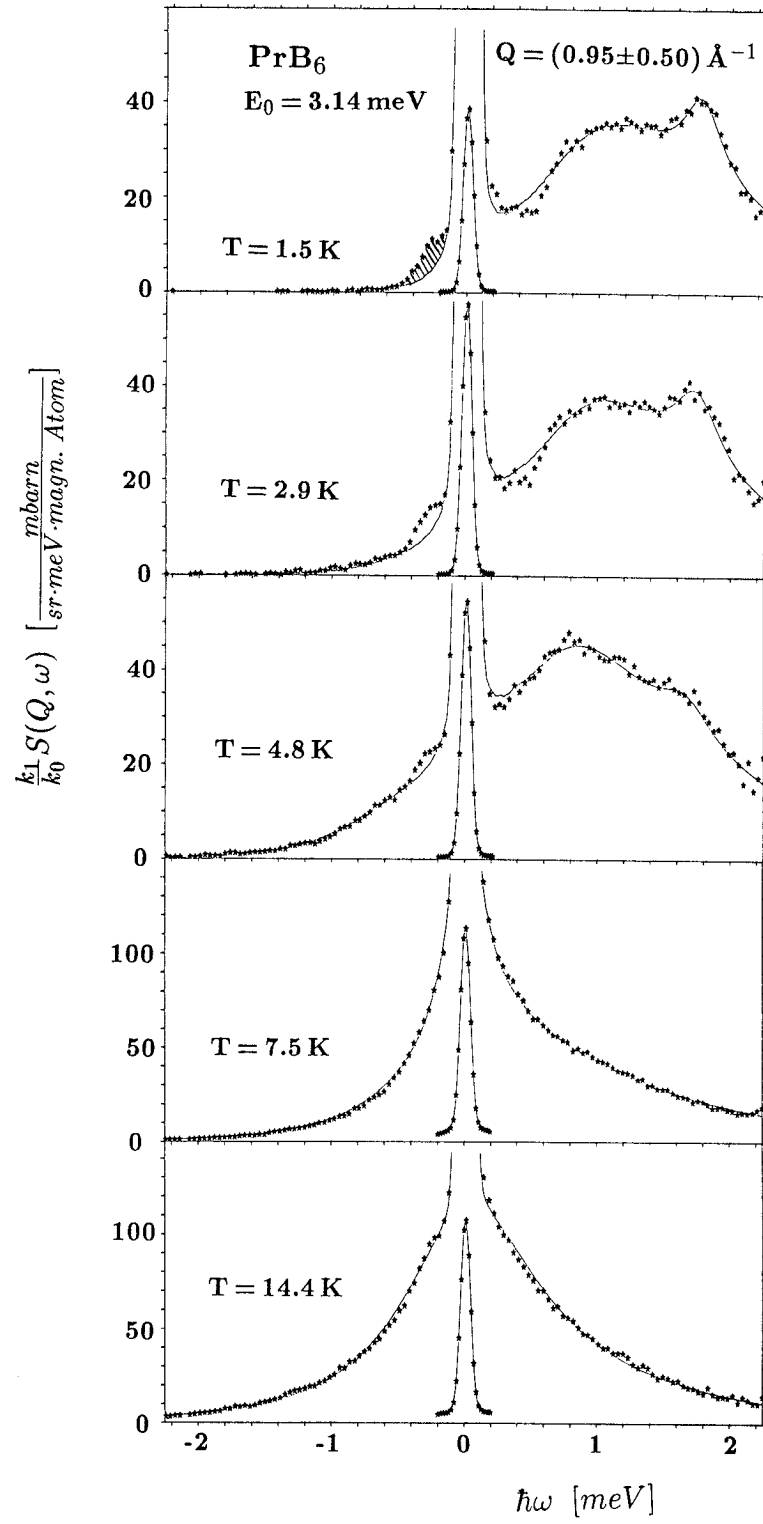


Abb. 4.8: Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von PrB₆

Anhand von Abb. 4.9 soll die Temperaturabhängigkeit des NdB_6 -Anregungsspektrums erläutert werden. Dabei wird wegen des bei $T = 1,5 \text{ K}$ festgestellten deutlichen Unterschieds zwischen den Spektren bei niedrigen und bei hohen Q (vgl. Abb. 4.6) die Unterteilung in diese beiden Q -Bereiche beibehalten; alle hierbei betrachteten Temperaturen liegen unterhalb der Ordnungstemperatur ($T_N = 8,6 \text{ K}$). Im Bereich niedriger Q (linkes Teilbild) erkennt man, daß mit zunehmender Temperatur die zunächst bei $1,7 \text{ meV}$ auftretende intensive Linie an Intensität abnimmt und ihre Lage sich zu niedrigeren Energien verschiebt. Die ursprünglich bei $1,1 \text{ meV}$ gelegene Linie ändert ihre Intensität wenig, verschiebt sich jedoch ebenfalls zu kleineren Energien und wird dabei langsam breiter. Bei $T = 7,3 \text{ K}$ schließlich weist das Spektrum deutlich weniger Struktur auf als bei $T = 1,5 \text{ K}$; beide Linien sind nicht mehr voneinander zu trennen.

Im Bereich hoher Q (rechtes Teilbild) sieht man, wie die bei zunächst $1,1 \text{ meV}$ liegende stark ausgeprägte Linie mit zunehmender Temperatur kontinuierlich breiter wird und sich dabei ebenfalls zu tiefer liegenden Energien hin verlagert. Ein Vergleich beider Q -Bereiche ergibt, daß die bei $T = 1,5 \text{ K}$ deutlich unterschiedlichen Spektren mit zunehmender Temperatur immer ähnlicher werden, wobei ihre charakteristischen Strukturen verschwinden.

Bei Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur waren auch die NdB_6 -Spektren rein quasielastisch, weshalb auf ihre graphische Darstellung verzichtet werden soll.

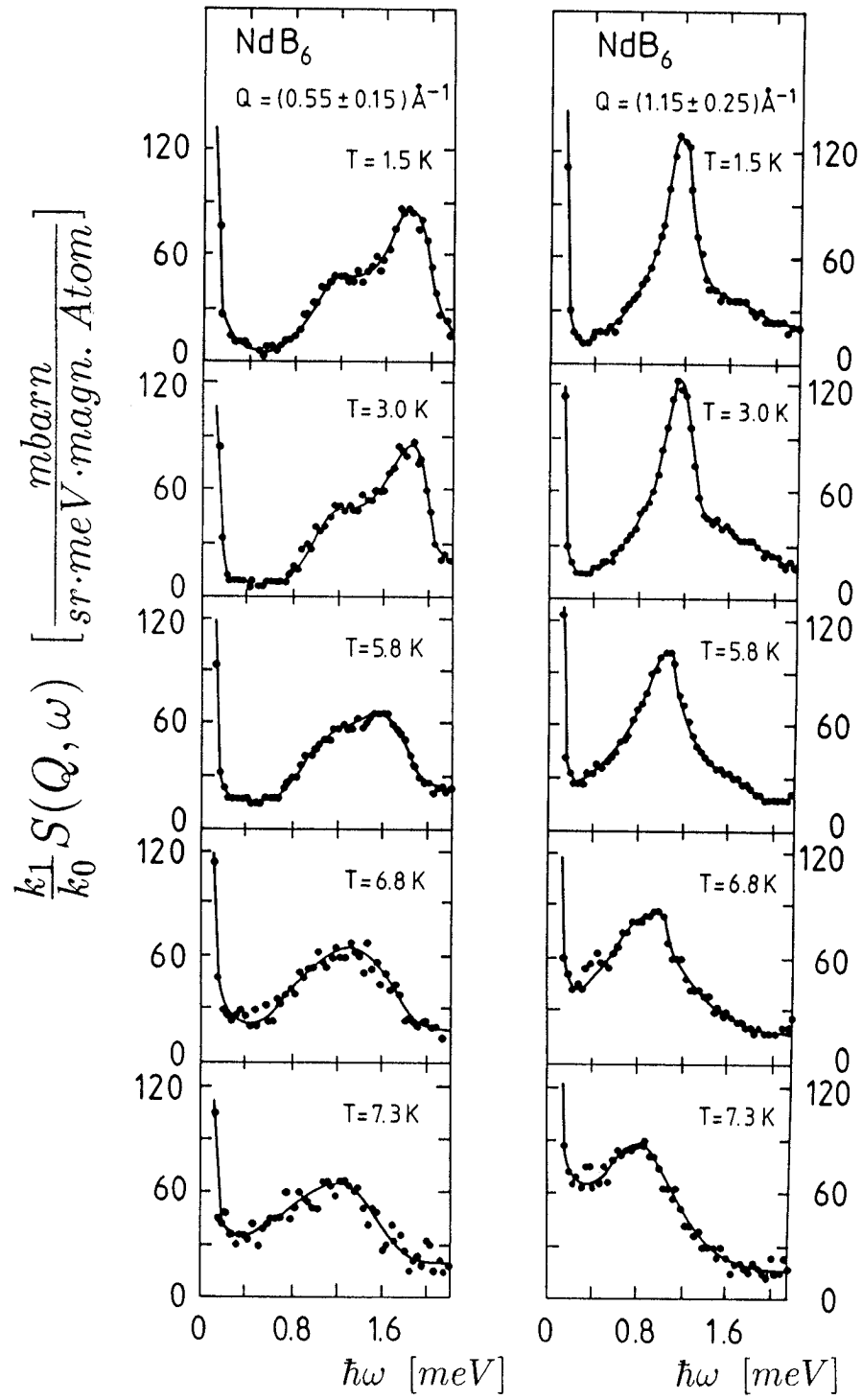


Abb. 4.9: Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von NdB_6

Bei den Neutronenstreuemessungen an den verdünnten Legierungen $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ mit $x = 0.10 \dots 0.50$ wurde bei Temperaturen bis zu 1,5 K herab in keinem Fall inelastische Streuung im Energiebereich bis zu 2,5 meV gefunden; die Spektren waren alle rein quasielastisch und dabei, besonders bei den Spektren mit niedriger SE-Konzentration, recht intensitätsschwach (vgl. Abb. 4.2), so daß selbst die Bestimmung der quasielastischen Linienbreite oft nicht eindeutig möglich war.

Die Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite von CeB_6 wurde durch Messungen bei 12 verschiedenen Temperaturen oberhalb der Ordnungstemperatur einer gründlichen Betrachtung unterzogen; das Resultat ist in Abb. 4.10 dargestellt. Man erkennt einen zunächst steilen linearen Anstieg der halben Linienbreite (HWHM), an den sich ein ebenfalls linearer Anstieg mit deutlich abgeflachter Steigung anschließt. Hierdurch entsteht bei $T_\delta \approx 20$ K ein recht scharfer Knick in der Kurve. Zum Vergleich sind in Abb. 4.10 die entsprechenden Meßpunkte einer $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ -Probe eingetragen. Sie zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie bei CeB_6 , jedoch führt die Extrapolation $T \rightarrow 0$ auf etwa die halbe Restlinienbreite ($\text{HWHM}_0 \approx 2,3$ K) wie bei CeB_6 ($\text{HWHM}_0 \approx 4,5$ K). Der Knick ist zu $T_\delta \approx 15$ K verschoben, die Steigung im Hochtemperaturast ist etwas flacher als bei CeB_6 . Die beträchtlichen Fehler bei dieser Untersuchung (siehe Fehlerbalken in Abb. 4.10) lassen genauere quantitative Aussagen nicht zu.

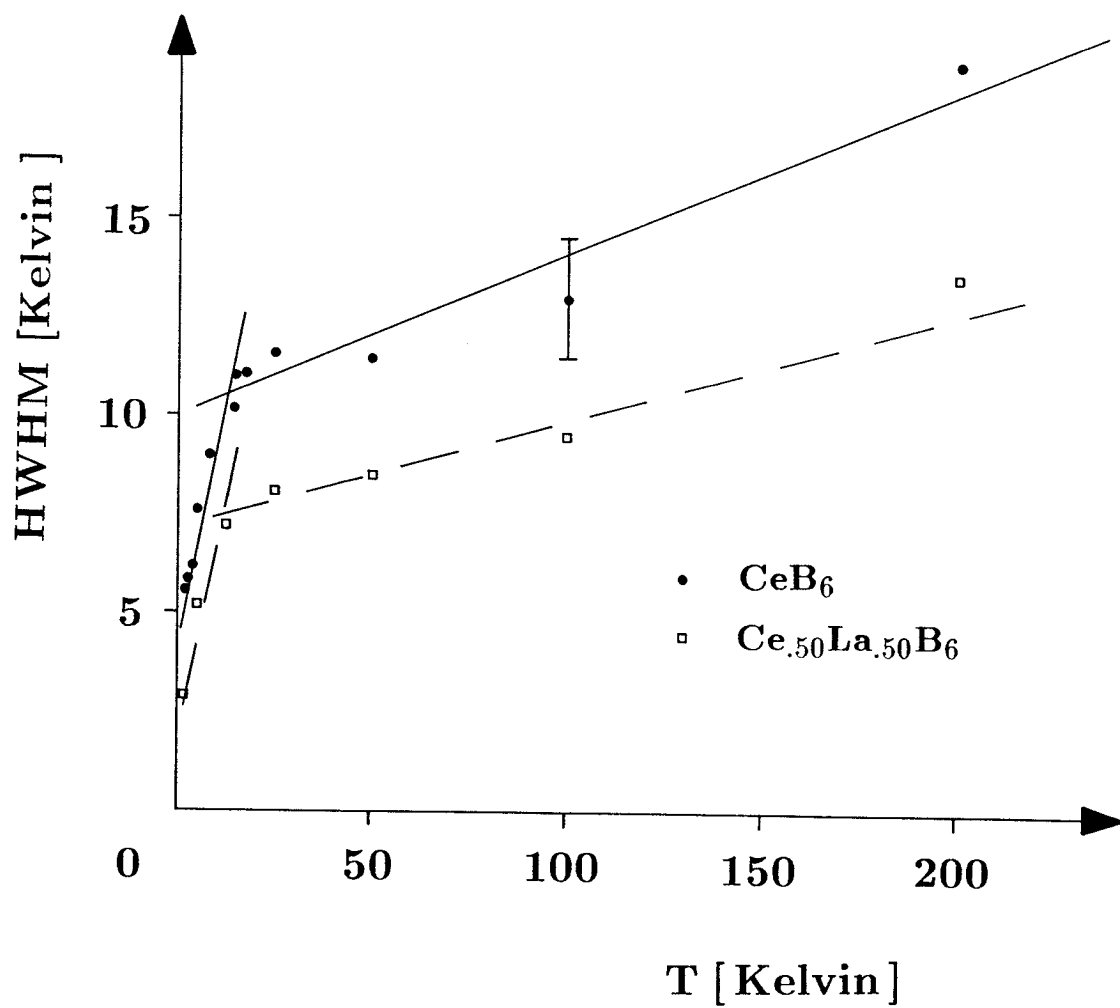


Abb. 4.10: Temperaturabhängigkeit der halben quasielastischen Linienbreite (HWHM) von CeB_6 und $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$

4.2. SPEZIFISCHER WIDERSTAND

In Abb. 4.11 ist die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands im Temperaturbereich zwischen 40 Millikelvin und Raumtemperatur an dem typischen Beispiel einer $\text{Pr}_{.25}\text{La}_{.75}\text{B}_6$ -Probe dargestellt. Man erkennt den konstanten Restwiderstand ρ_0 im Temperaturbereich unterhalb von 0,5 K, einen leichten Anstieg zwischen 0,5 K und 10 K, der auf den magnetischen Beitrag $\rho_{mag}(T)$ zurückzuführen ist, und schließlich oberhalb von 20 K den proportional zu T^5 einsetzenden phononischen Beitrag $\rho_{ph}(T)$. Das Restwiderstandsverhältnis ist mit $\frac{\rho_{273\text{ K}}}{\rho_{4.2\text{ K}}} \approx 10$ wesentlich kleiner als bei vergleichbaren früheren Messungen [13], der Restwiderstand ρ_0 ist relativ groß. Dies ist mit der geringen chemischen Reinheit (2N) des verwendeten angereicherten Bors zu erklären und für die weiteren Betrachtungen belanglos, da zur Untersuchung des magnetischen Beitrags ρ_{mag} der Restwiderstand im folgenden jeweils vom gemessenen Widerstand abgezogen wird.

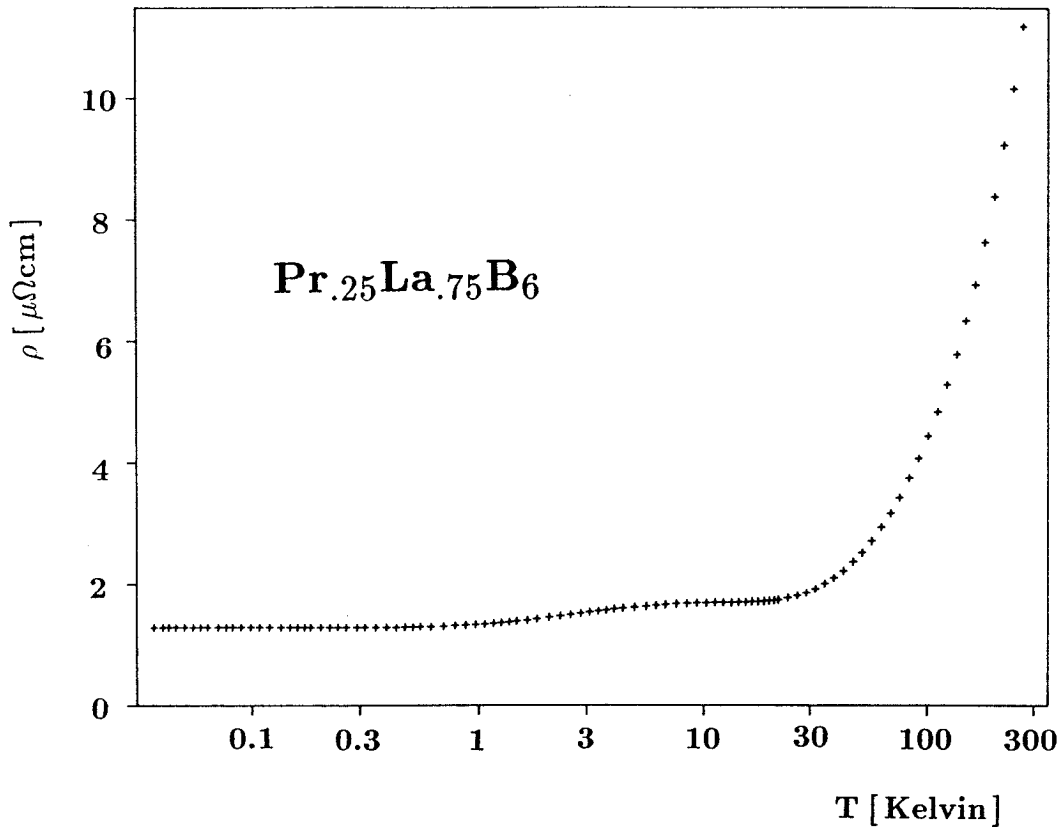


Abb. 4.11 : Der spezifische Widerstand von $\text{Pr}_{.25}\text{La}_{.75}\text{B}_6$

Abb. 4.12 zeigt den Verlauf des spezifischen Widerstands als Funktion der Temperatur zwischen 40 Millikelvin und 50 K bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (oben) und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ (unten) für jeweils vier verschiedene SE-Konzentrationen. Der Restwiderstand ist abgezogen, der Nullpunkt der Widerstandsachse ist aus Gründen der Übersichtlichkeit zwischen den einzelnen Kurven um jeweils $0,1\mu\Omega\text{cm}$ verschoben. In jeder der Kurven erkennt man deutlich eine Stufe, deren Höhe $\Delta\rho$ mit der SE-Konzentration anwächst. Parallel dazu beobachtet man eine Zunahme der Temperatur $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$, bei der die Stufe ihre halbe Höhe erreicht hat. In Tab. 7 sind die Werte für $\Delta\rho$ und $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$ für alle acht untersuchten Proben zusammengefasst. Die angegebenen Fehler sind in Bezug auf die ermittelten Stufenhöhen in erster Linie auf Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Probengeometrie zurückzuführen, bedingt durch die beträchtliche Ausdehnung der elektrischen Kontakte und durch kleine Hohlräume in den Proben, deren Entstehung bei der Probenherstellung nicht völlig vermieden werden kann. Bei den höheren SE-Konzentrationen wird die Ermittlung von $\Delta\rho$ zusätzlich durch den fließenden Übergang vom Bereich der Stufe in den Bereich des phononischen Anstiegs erschwert; diese Ungenauigkeit wirkt sich auch auf die Bestimmung von $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$ aus.

Legierung	$\Delta\rho [\mu\Omega\text{cm}]$	$T_{\frac{\Delta\rho}{2}} [\text{K}]$
$\text{Pr}_{.05}\text{La}_{.95}\text{B}_6$	$0,16 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,05$
$\text{Pr}_{.10}\text{La}_{.90}\text{B}_6$	$0,26 \pm 0,03$	$1,47 \pm 0,05$
$\text{Pr}_{.25}\text{La}_{.75}\text{B}_6$	$0,43 \pm 0,05$	$2,55 \pm 0,10$
$\text{Pr}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$	$0,72 \pm 0,10$	$3,97 \pm 0,20$
$\text{Nd}_{.05}\text{La}_{.95}\text{B}_6$	$0,08 \pm 0,01$	$1,70 \pm 0,10$
$\text{Nd}_{.10}\text{La}_{.90}\text{B}_6$	$0,17 \pm 0,02$	$2,12 \pm 0,10$
$\text{Nd}_{.25}\text{La}_{.75}\text{B}_6$	$0,39 \pm 0,05$	$2,25 \pm 0,10$
$\text{Nd}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$	$0,87 \pm 0,10$	$3,05 \pm 0,15$

Tab. 7: Übersicht über die ermittelte Stufenhöhe $\Delta\rho$ und die Stufenlage $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$ für alle untersuchten Proben

In Abb. 4.13 sind die Widerstandsstufen unter Verzicht auf eine Nullpunktverschiebung im Temperaturbereich zwischen 100 Millikelvin und 40 K gezeigt. In dieser Darstellung unterscheiden sich die Bilder für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ deutlich. Während sich die Widerstandsstufen für die verschiedenen Pr-Konzentrationen in einem eng lokalisierten Bereich kreuzen, ist dies bei den verschiedenen Nd-Konzentrationen nicht der Fall. Dieser Umstand ist dadurch zu erklären, daß sich die durch $T_{\frac{\Delta_F}{2}}$ charakterisierte Lage der Stufe im untersuchten Konzentrationsbereich bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ wesentlich empfindlicher mit der SE-Konzentration ändert als bei $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$.

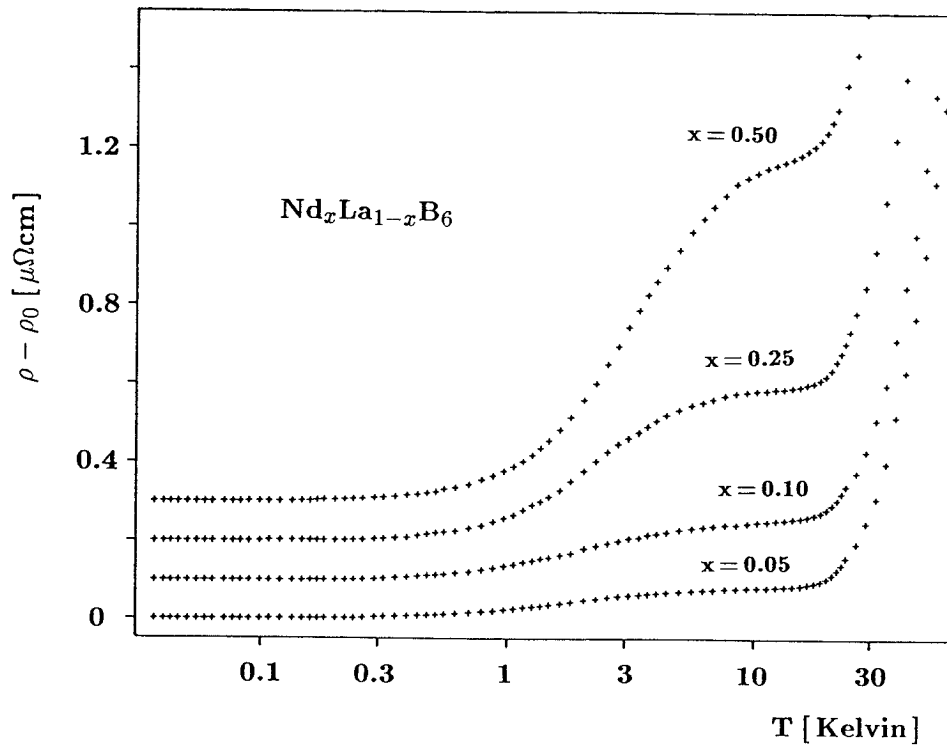
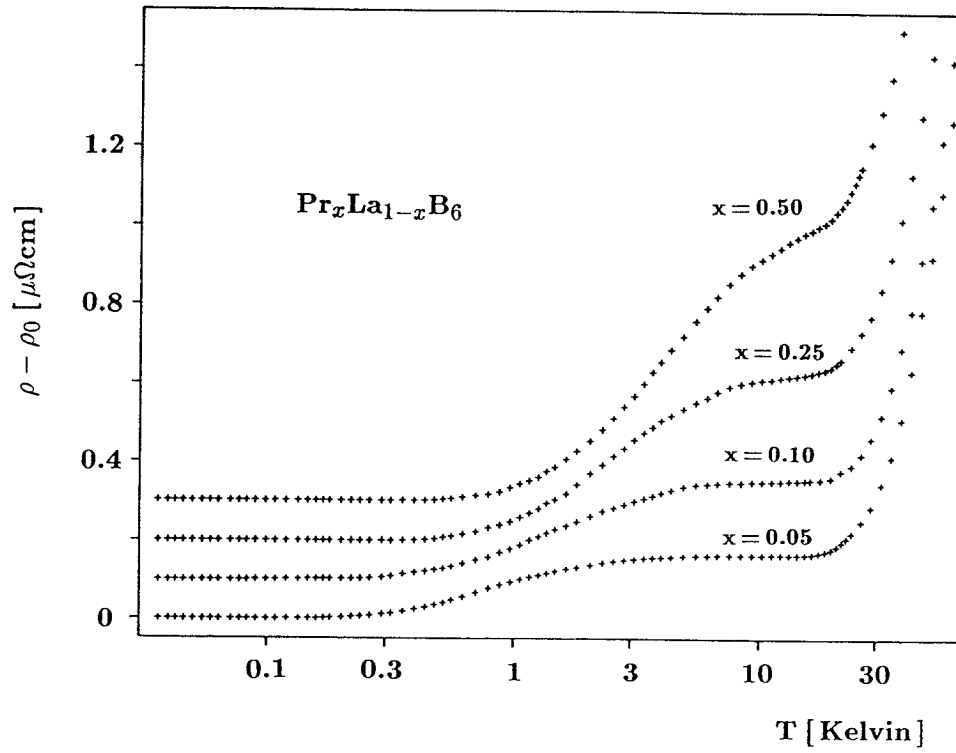


Abb. 4.12: Der spezifische Widerstand von $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ unter Abzug des Restwiderstands mit Nullpunktverschiebung für $x \geq 0.10$

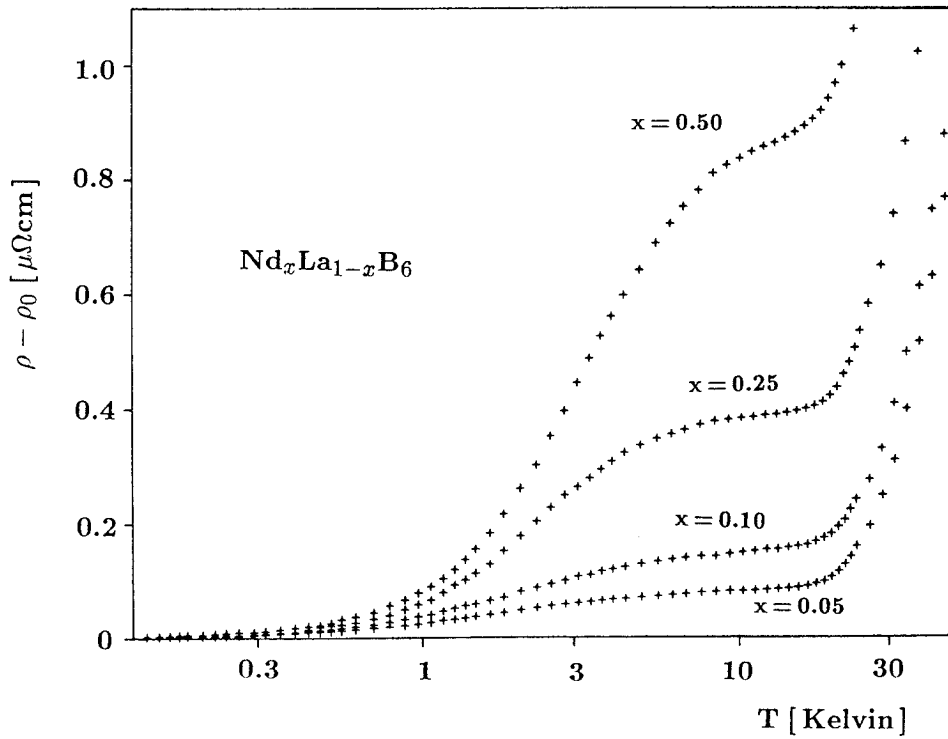
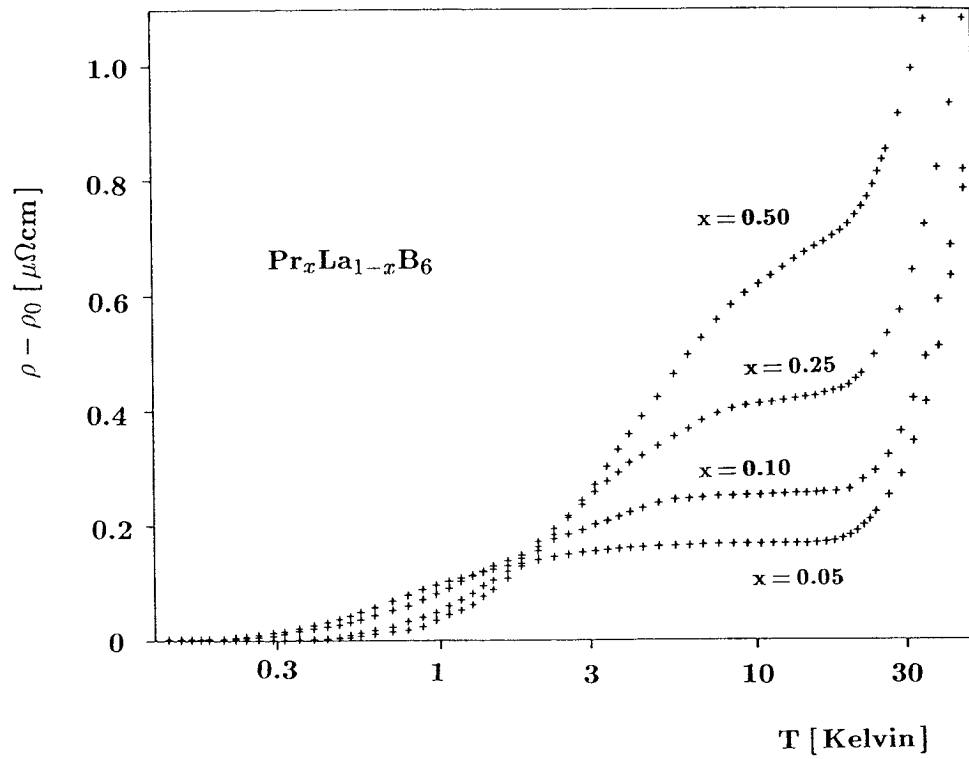


Abb. 4.13: Die Widerstandsstufen bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ohne Nullpunktverschiebung

5. Diskussion

Als Resultat der Neutronenstreuexperimente wurden bei CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 Anregungen im Energiebereich bis 2 meV gefunden. Eine Antwort auf die Frage nach deren physikalischer Natur ergibt sich aus der Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit (siehe Abb. 4.7–4.9). Sämtliche Messungen, bei denen sich die Proben in einer antiferromagnetisch dipolar geordneten Phase befanden, zeigen ein inelastisches Anregungsspektrum, während bei den Messungen oberhalb der entsprechenden Ordnungstemperaturen im relevanten Energiebereich nur quasielastische Streuung gefunden wurde. Dies zeigt eindeutig, daß man es für $T < T_N$ mit spinwellenartigen magnetischen Anregungen (Magnonen) zu tun hat. Diese Erkenntnis wird durch die Q-Abhängigkeit der Spektren (siehe Abb. 4.4–4.6) bestätigt. Aus der Tatsache, daß bei der Untersuchung der verdünnten Proben bis zu 1,5 K herab keine inelastischen Anregungen gefunden wurden, ist zu schließen, daß die verdünnten Substanzen entweder erst bei Temperaturen unterhalb von 1,5 K oder aber überhaupt nicht magnetisch dipolar ordnen. Dies ist auf eine Reduzierung der Wechselwirkung zwischen den einzelnen magnetischen Momenten durch die Verdünnung mit unmagnetischem Lanthan zurückzuführen.

Die in allen drei betrachteten Substanzen gefundene Doppelstruktur des magnetischen Anregungsspektrums (siehe Abb. 4.3) läßt sich durch die Einführung von zwei Wechselwirkungsmechanismen erklären, nämlich magnetischer Austauschwechselwirkung zum einen und quadrupolarer Wechselwirkung zum anderen. Im Fall von CeB_6 ist die quadrupolare Wechselwirkung stärker als die magnetische Wechselwirkung, was sich in den unterschiedlichen Ordnungstemperaturen für quadrupolare ($T_Q = 3,3$ K) bzw. antiferromagnetisch dipolare Ordnung ($T_N = 2,3$ K) widerspiegelt. Daher liegt es nahe, die breite Anregung bei 1,0 meV als Aufspaltung des den Kristallfeld-Grundzustand bildenden Γ_8 -Quartetts in zwei Dubletts infolge von quadrupolarer Wechselwirkung zu deuten, wobei die Dubletts wiederum infolge der magnetischen Wechselwirkung eine Zeeman-Aufspaltung erfahren, was sich in der relativ scharfen Anregung bei 0,5 meV äußert. Dieses Modell zur Beschreibung der Grundzustandsaufspaltung von CeB_6 ist im oberen Teil von Abb. 5.1 veranschaulicht.

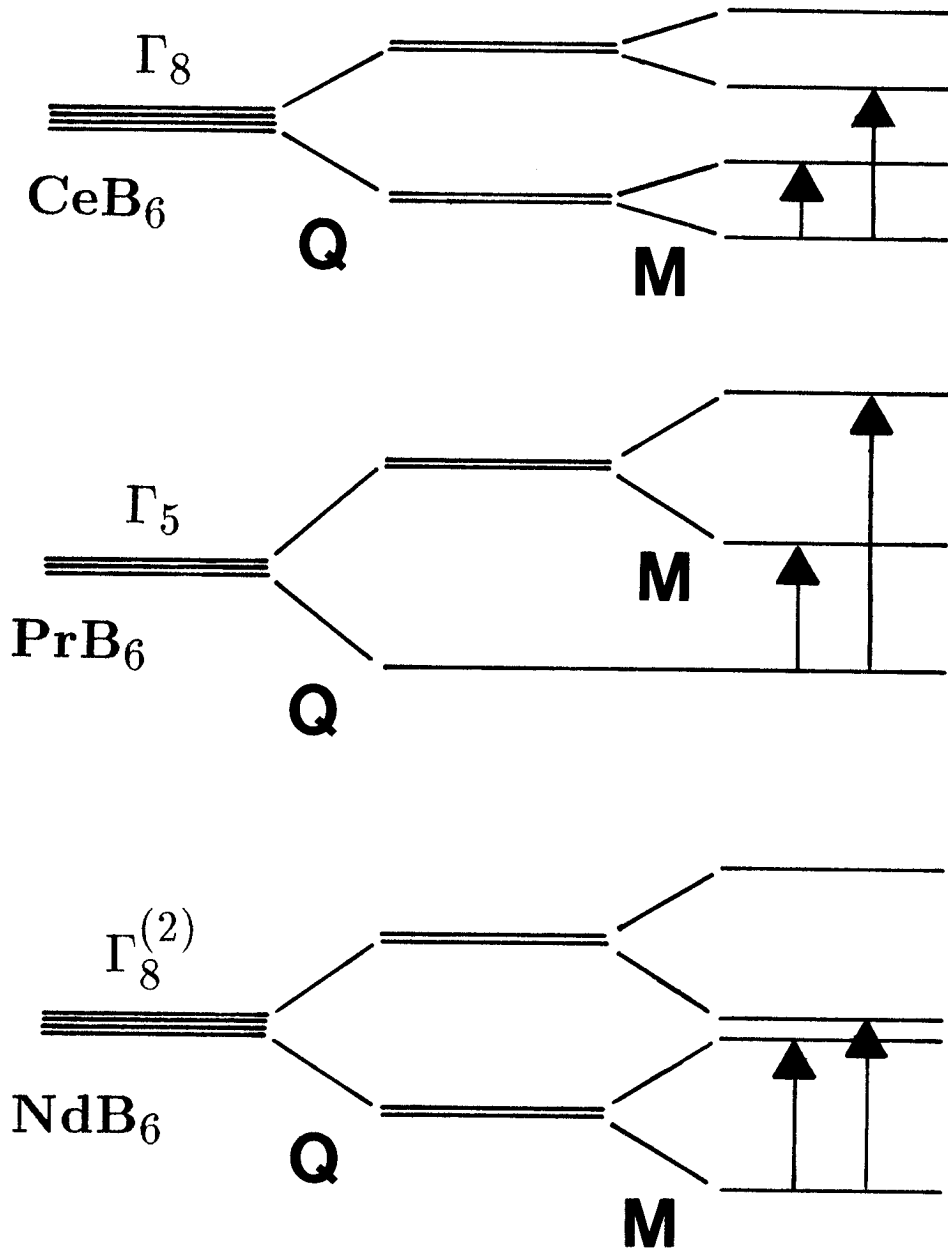


Abb. 5.1 : Schematische Darstellung der Grundzustandsaufspaltung in CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 für $T < T_N$

Bei einer Temperatur von 1,5 K oder wenig darüber ist nur der energetisch niedrigstliegende Zustand bevölkert; man "sieht" Anregungen in den ca. 0,5 meV darüber liegenden anderen Zustand des tiefer liegenden Dubletts sowie in einen der beiden Zustände des höher liegenden Dubletts, während Übergänge in den anderen Zustand des höher liegenden Dubletts wegen des verschwindenden zugehörigen Übergangsmatrixelementes nicht vorkommen. Eine Identifizierung der einzelnen Niveaus mit bestimmten Wellenfunktionen erscheint aufgrund der vorliegenden Daten nicht möglich, so daß weitergehende Aussagen, z.B. über den Betrag der Zeeman-Aufspaltung im höher liegenden Dublett, nicht getroffen werden können.

Im Fall des NdB_6 mit einem $\Gamma_8^{(2)}$ -Quartett als Kristallfeld-Grundzustand bietet sich eine zu CeB_6 analoge Deutung an, abgesehen davon, daß hierbei quadrupolare und magnetische Wechselwirkung etwa von gleicher Stärke sind, so daß der Übergang innerhalb des tiefer liegenden Dubletts und der Übergang vom Grundzustand in das höher liegende Dublett bei etwa der gleichen Anregungsenergie auftreten (unterer Teil von Abb. 5.1), was sich im zugehörigen Spektrum (siehe Abb. 4.6) in der Überlagerung einer schmalen und einer breiten Linie bei etwa 1,1 meV äußert. Dies läßt den Schluß zu, daß in NdB_6 die antiferromagnetisch dipolare Ordnung bei $T_N = 8,6$ K auch stark von quadrupolarer Wechselwirkung beeinflußt wird.

Ein qualitativ anderes Bild ergibt sich im Fall des PrB_6 mit einem Γ_5 -Triplet als Kristallfeld-Grundzustand. Dieses ist durch quadrupolare Wechselwirkung zunächst in ein Singulett und ein magnetisches Dublett aufgespalten; das Dublett wiederum erfährt durch magnetische Wechselwirkung eine Zeeman-Aufspaltung, welche nicht direkt beobachtet werden kann, da die Übergangsmatrixelemente zwischen den beiden Zuständen des Dubletts verschwinden. Daraus ergibt sich, daß das Singulett den energetisch niedrigsten Zustand darstellt, von dem aus Anregungen in die beiden Zustände des Zeeman-aufgespaltenen Dubletts möglich sind (mittlerer Teil von Abb. 5.1), was zu den beiden beobachteten Linien bei 0,8 meV bzw. 1,8 meV führt. Aus der Differenz dieser beiden Energien kann auf eine Zeeman-Aufspaltung von ungefähr 1,0 meV geschlossen werden. Somit sind die quadrupolare Aufspaltung, deren Betrag dem Mittelwert der beobachteten Linien entspricht, und die Zeeman-Aufspaltung etwa gleich groß.

Als zentrales Resultat der Widerstandsmessungen zeigt Abb. 5.2 die Konzentrationsabhängigkeit der die Lage der Widerstandsstufe charakterisierenden Temperatur $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$, die ein Maß für die Gesamtaufspaltung δ des jeweiligen Grundzustands darstellt. Sowohl bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ als auch bei $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ verläuft die Kurve durch den Ursprung des Koordinatensystems und steigt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich monoton an. Dabei flacht die Steigung bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ nur langsam ab, während bei $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ oberhalb einer SE-Konzentration von 10% Anzeichen einer Sättigung zu erkennen sind. Der Betrag der Grundzustandsaufspaltung δ ist gemäß

$$(5.1) \quad \delta = \alpha k_B T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$$

der Temperatur $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$ proportional; der Faktor α hängt im allgemeinen davon ab, in welcher Weise der Grundzustand aufgespalten ist, d.h. durch welche Wellenfunktionen die einzelnen Zustände zu beschreiben sind und wie groß die zugehörigen Übergangsmatrixelemente und die energetischen Abstände zwischen den Niveaus sind; für den Spezialfall einer symmetrischen Aufspaltung des Γ_5 -Triplets bei PrB_6 erhält man mit Hilfe von (3.17) $\alpha = 2,85$ [13].

Nimmt man für eine erste Interpretation der Resultate den Faktor α als konzentrationsunabhängig an, so läßt sich anhand von Abb. 5.2 feststellen, daß die Gesamtaufspaltung des Grundzustands in $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ mit zunehmender SE-Konzentration größer wird. Dies ist damit zu erklären, daß in stark verdünnten Systemen der mittlere Abstand zwischen benachbarten SE-Ionen größer und damit die Wechselwirkung zwischen ihnen schwächer ist als in höher konzentrierten Legierungen. Um einen direkten Vergleich mit den mittels Neutronenstreuung an den unverdünnten Systemen PrB_6 und NdB_6 gemessenen Grundzustandsaufspaltungen zu ermöglichen, kann man die Kurven in Abb. 5.2 auf 100% SE-Konzentration extrapolieren und erhält dabei $T_{\frac{\Delta\rho}{2}} \approx 5,5 \text{ K}$ für PrB_6 bzw. $T_{\frac{\Delta\rho}{2}} \approx 4 \text{ K}$ für NdB_6 . Setzt man diese Werte in (5.1) ein und vergleicht mit den sich aus den Neutronenstreuungsmessungen ergebenden Gesamtgrundzustandsaufspaltungen von ca. 1,8 meV bei PrB_6 bzw. 2,2 meV bei NdB_6 , so bedingt dies Werte für den Faktor α von $\alpha^{\text{PrB}_6} = 3,8$ und $\alpha^{\text{NdB}_6} = 6,4$. Die deutliche Diskrepanz zwischen $\alpha^{\text{PrB}_6} = 3,8$ und dem oben angegebenen berechneten Wert $\alpha = 2,85$ kann

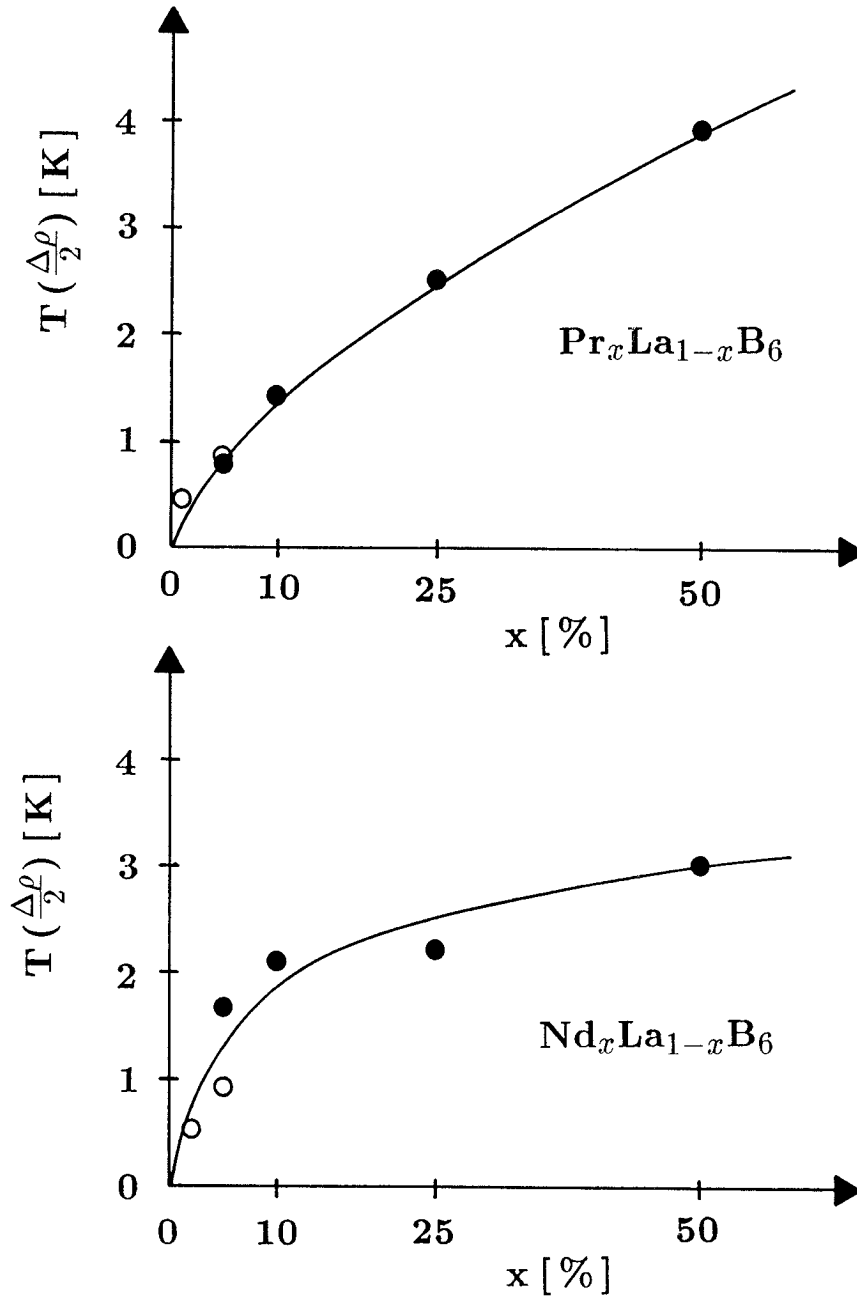


Abb. 5.2: Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Widerstandsstufen auf der Temperaturachse für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$; die offenen Kreise repräsentieren Messungen von Winzer [13] [49].

als Indiz dafür angesehen werden, daß die der Rechnung zugrundegelegte Annahme einer symmetrischen Aufspaltung des Γ_5 -Triplets die Verhältnisse zu stark simplifiziert.

In Abb. 5.3 ist die Höhe $\Delta\rho$ der Widerstandsstufen als Funktion der SE-Konzentration gezeigt. Bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ flacht die Kurve nach einem zunächst linearen Anstieg zusehends ab, die Steigung im linearen Teil beträgt $\frac{\Delta\rho}{c} = 0,034 \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at}\%}$. Bei $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ verläuft die Kurve im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich linear; die Steigung ist hier mit $\frac{\Delta\rho}{c} = 0,017 \frac{\mu\Omega\text{cm}}{\text{at}\%}$ deutlich geringer.

Die lineare Zunahme der Stufenhöhe erklärt sich dadurch, daß die Wahrscheinlichkeit für die Streuung eines Leitungselektrons an einem magnetischen Atom proportional zur Konzentration der magnetischen Atome ist (vgl. (3.18)); dies gilt zumindest dann, wenn c so klein ist, daß die magnetischen Atome den Charakter von Störstellen im Gitter besitzen. Für $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ ist diese einfache Proportionalität offenbar im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich bis $c = 50\%$ gegeben, für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ dagegen nur für $c < 10\%$. Das deutliche Abflachen der Kurve für $c > 10\%$ kann als Hinweis auf ein Verhalten wie $\Delta\rho \propto c(1 - c)$ im untersuchten Konzentrationsbereich aufgefaßt werden, wie man es bei Legierungen für viele physikalische Eigenschaften kennt. Eine nähere Untersuchung dieser Hypothese würde weitere Messungen in kleineren Konzentrationsschritten sowie Messungen bei Konzentrationen $c > 50\%$ erfordern; wenn $\Delta\rho \propto c(1 - c)$ im gesamten Konzentrationsbereich Gültigkeit hätte, so müßte die Widerstandsstufe für c nahe 100% wieder vollständig verschwinden, was nicht zu erwarten ist.

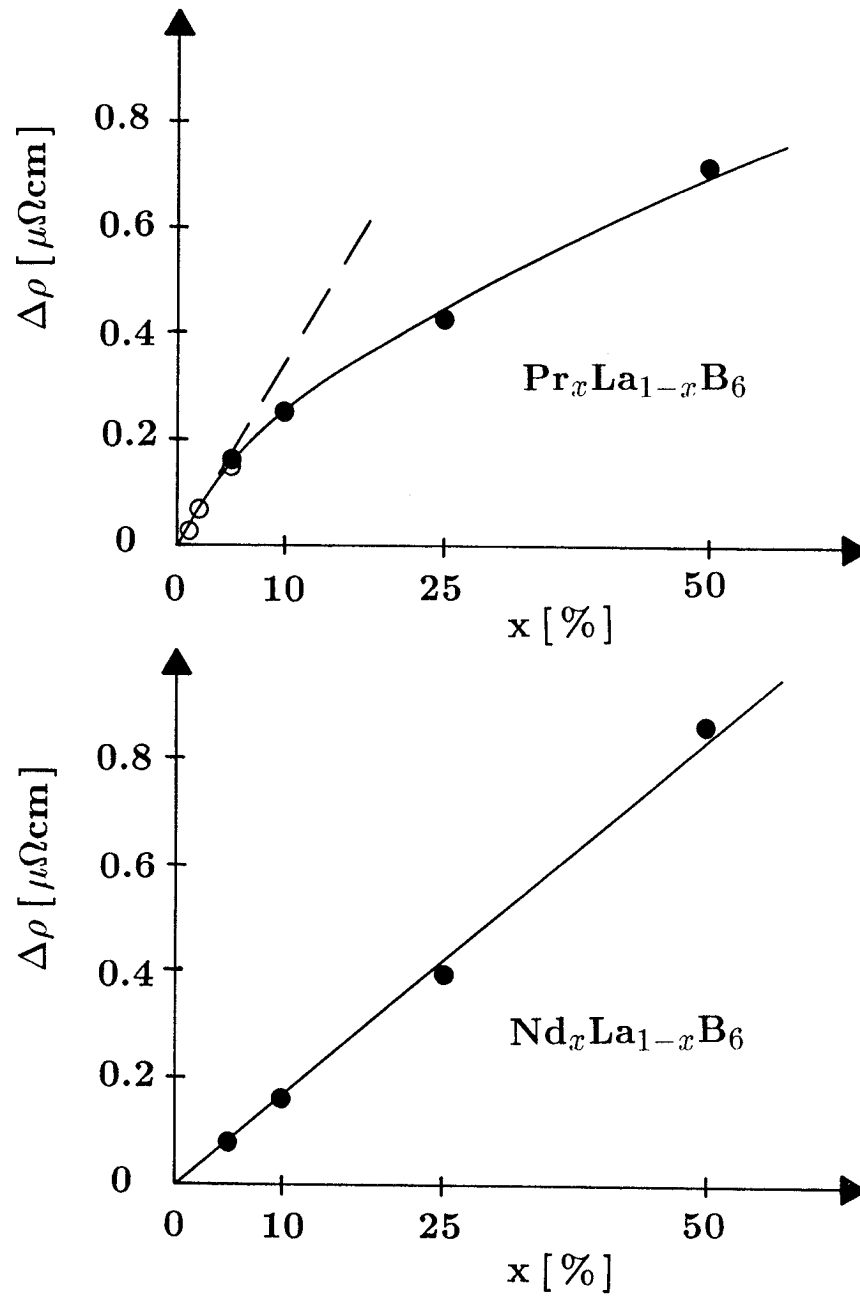


Abb. 5.3 : Konzentrationsabhängigkeit der Höhe $\Delta\rho$ der Widerstandsstufen für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$; die offenen Kreise repräsentieren Messungen von Winzer [13].

Mit Hilfe der Neutronenstreuexperimente war es möglich, die Temperaturabhängigkeit der Grundzustandsaufspaltung selbst zu untersuchen. Bei allen drei betrachteten Substanzen zeigen die Messungen (siehe Abb. 4.7–4.9), daß die Aufspaltung bei Annäherung an die Ordnungstemperatur kleiner wird; dies äußert sich in den Anregungsspektren darin, daß sich die Lage der inelastischen Linien mit steigender Temperatur zu kleineren Energien verschiebt. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, daß mit steigender Temperatur immer mehr Magnonen angeregt sind, die miteinander in Wechselwirkung treten; dies führt zu einem Weichwerden der Magnonen und ist vergleichbar mit dem Weichwerden von phononischen Anregungen bei der Annäherung an den Schmelzpunkt.

In der für CeB_6 und $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ in Abb. 4.10 dargestellten Temperaturabhängigkeit der quasielastischen Linienbreite für $T > T_N$ spiegelt sich die Aufspaltung des Γ_8 -Grundzustands in dem deutlichen Knick der Kurven bei $T_\delta \approx 20$ K für CeB_6 bzw. $T_\delta \approx 15$ K für $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ wider. Dies ist durch die Annahme zu verstehen, daß für $T > T_N$ zwar die Aufspaltung infolge von magnetischer Dipolwechselwirkung verschwindet, eine nicht näher definierte Aufspaltung δ infolge von quadrupolartiger Wechselwirkung aber nach wie vor vorhanden ist. Diese Aufspaltung kann jedoch nicht direkt beobachtet werden, da mit Neutronenstreuung nur Dipolübergänge induziert werden können, so daß für $T > T_N$ keine inelastischen Anregungen zu sehen sind. Für die gemessene quasielastische Linienbreite hätte dieses Modell folgende Konsequenzen: für $T < \frac{\delta}{k_B}$ hat die Zunahme der quasielastischen Linienbreite zwei Ursachen, nämlich die temperaturbedingte Verbreiterung der einzelnen Niveaus zum einen und die zunehmende Population der oberen Niveaus innerhalb des aufgespaltenen Grundzustandsmultipletts zum anderen; daher verläuft der Anstieg der quasielastischen Linienbreite in diesem Temperaturbereich sehr steil. Bei einer Temperatur $T_\delta \approx \frac{\delta}{k_B}$ ist das aufgespaltene Grundzustandsmultiplett nahezu gleichmäßig populierte; für die weitere Zunahme der quasielastischen Linienbreite bei Temperaturen oberhalb von T_δ ist jetzt nur noch die Niveauverbreiterung verantwortlich, weshalb der Anstieg der Kurven in Abb. 4.10 für $T > \frac{\delta}{k_B}$ deutlich abflacht. Die Tatsache, daß bei der verdünnten $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ -Probe mit $T_\delta \approx 15$ K ein niedrigerer Wert ermittelt wird als bei CeB_6 mit $T_\delta \approx 20$ K, kann im Rahmen dieses Modells durch die gegenüber CeB_6 reduzierte Gesamtaufspaltung δ erklärt werden.

Bei der Untersuchung der Q-Abhängigkeit der Anregungsspektren wurde bei PrB_6 (siehe Abb. 4.5) und NdB_6 (siehe Abb. 4.6) festgestellt, daß die jeweils zwei vorhandenen Linien in den einzelnen Q-Bereichen zum Teil bei verschiedenen Anregungsenergien und mit unterschiedlicher Intensität auftreten, d.h. daß die Zustandsdichte der beteiligten Moden im Q-Raum stark variiert (vgl. Seite 32). Bei CeB_6 hingegen (siehe Abb. 4.4) konnte eine solche Abhängigkeit des Anregungsspektrums nicht eindeutig nachgewiesen werden. Dies bedeutet aber nicht, daß die entsprechenden Moden bei CeB_6 dispersionsfrei sind. Die Erklärung hierfür liegt vielmehr in der Tatsache, daß die reziproke magnetische Gitterzelle bei CeB_6 wesentlich kleiner ist als bei PrB_6 und NdB_6 . Wie aus Abb. 5.4 ersichtlich, ist die reale magnetische Gitterzelle des antiferromagnetisch geordneten CeB_6 in x- und y-Richtung viermal, in z-Richtung doppelt so groß wie die reale chemische Gitterzelle. Somit beträgt das Volumen der reziproken magnetischen Gitterzelle nur $\frac{1}{32}$ des Volumens der reziproken chemischen Gitterzelle. Dies führt dazu, daß trotz der Unterteilung der Spektren in Q-Bänder die Mittelung im Q-Raum im Fall von CeB_6 zu grob war, um Informationen über die Dispersion der beteiligten Moden zu erhalten. Eine zu diesem Zweck notwendige Unterteilung in noch schmalere Q-Bänder war wegen zu niedriger Zählraten bzw. zu schlechter Statistik nicht sinnvoll. Bei PrB_6 und NdB_6 hingegen ist die reziproke magnetische Gitterzelle zwar auch kleiner als die reziproke chemische Gitterzelle, aber doch groß genug, daß mit den gewählten Q-Bändern einzelne Bereiche der 1. Brillouinzone erfaßt werden konnten, so daß eine Dispersion ersichtlich wird.

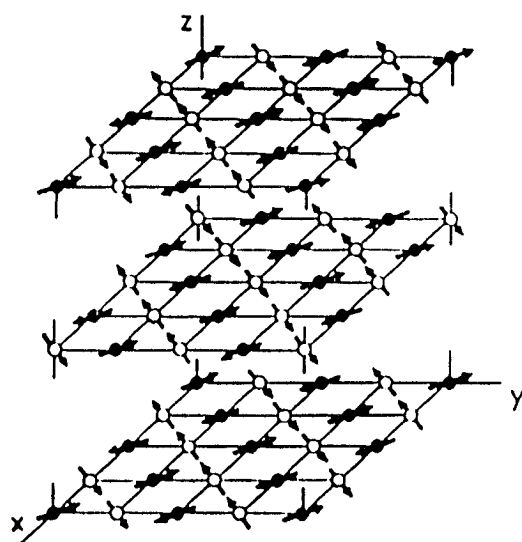


Abb. 5.4 :
Die magnetische Gitterzelle
von CeB_6

6. Zusammenfassung

Mittels magnetischer Neutronenstreuung und durch Messung des spezifischen Widerstands wurden die SE-Hexaboride $\text{Ce}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$, $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ auf eine Aufspaltung des jeweiligen Kristallfeld-Grundzustands hin untersucht. In allen drei Systemen konnte nachgewiesen werden, daß der Grundzustand in der vollen Compound ($x=1$) eine Aufspaltung von insgesamt etwa 2 meV erfährt, als deren Ursache magnetische Austauschwechselwirkung und quadrupolare Wechselwirkung anzusehen sind. In verdünnten Systemen ($x < 1$) ist die Aufspaltung reduziert, da die Wechselwirkung der 4f-Elektronen untereinander infolge vergrößerter mittlerer Abstände geschwächt ist. Die bei PrB_6 und NdB_6 festgestellten Anzeichen einer starken Dispersion unterstreichen den kollektiven Charakter der beobachteten Anregungen.

Anhang A.

Das Computerprogramm "TFIT" ist lauffähig auf einem Computer des Typs Commodore 720 und dient zur Ermittlung einer geeigneten Fitformel vom Typ $\frac{1}{T} = \sum_{k=-1}^{n-2} A_k (\log R)^k$ für die Temperatur-Widerstand-Charakteristik von Halbleiter-Widerstandsthermometern. Im ersten Teil des Programms (Zeile 300 bis 560) werden n aus einer Eichmessung bekannte Datenpaare (R_i, T_i) oder (σ_i, T_i) eingelesen und in die Fitformel eingesetzt. Hierdurch ergibt sich ein lineares Gleichungssystem für die Koeffizienten A_k , welches mit Hilfe des Gauß'schen Algorithmus gelöst wird (Zeile 2000 bis 2630). Die auf diese Weise berechneten Koeffizienten A_k werden auf einem Printer vom Typ Commodore Mod. 8229 ausgedruckt (Zeile 700 bis 940). Um die erhaltene Fitfunktion überprüfen zu können, ist die Möglichkeit zum Erstellen und Ausdrucken einer Wertetabelle gegeben (Zeile 1000 bis 1999).

Auf den folgenden Seiten sind das Programm "TFIT" sowie je ein Computerausdruck der berechneten Koeffizienten A_k mit zugehöriger Wertetabelle für den Tief- und den Hochtemperaturbereich wiedergegeben. Die Genauigkeit der Fitfunktion wird mit $\pm 1\%$ im Tieftemperaturbereich ($0,03 \text{ K} < T < 6 \text{ K}$) und mit $\pm 1,5\%$ im Hochtemperaturbereich ($6 \text{ K} < T < 27 \text{ K}$) abgeschätzt.

```

100 rem =====
110 rem
120 rem programm "tfit" zur anpassung an die fitformel :
130 rem
140 rem  $1/t = a(-1)/\log(r) + a(0) + a(1)*\log(r) + \dots + a(n-2)*(\log(r))^{(n-2)}$ 
150 rem
160 rem eingabe : n bekannte datenpaare (r,t) oder (sigma,t)
170 rem datum : 11.6.87
180 rem
190 rem =====
300 rem
310 rem ..... einlesen der n datenpaare
320 rem
330 print chr$(147)
340 input " Wieviele Datenpaare (mindestens 2) sollen eingelesen werden "; n
350 dim a(n,n), f(n), daten(1,n), b(n,n), z(n-1), x(n)
360 print chr$(13)
370 input " Wollen Sie Widerstandswerte (1) oder Leitwerte (2) eingeben "; w1
380 print chr$(13)
390 for i=1 to n
400 if w1=1 then print " Widerstand Ohm (def="; daten(0,i); ") "
410 if w1=2 then print " Leitwert Millisiemens (def="; daten(0,i); ") "
420 print chr$(145); tab(45)
430 input daten(0,i)
440 if w1=1 then wid=daten(0,i)
450 if w1=2 then wid=1000/daten(0,i)
460 a(i,1)=1/log(wid)*log(10); a(i,2)=1
470 if n<3 goto 510
480 for k=3 to n
490 a(i,k)=(log(wid)/log(10))^(k-2)
500 next k
510 print " Temperatur K (def="; daten(1,i); ") "
520 print chr$(145); tab(45)
530 input daten(1,i)
540 f(i)=1/daten(1,i)
550 print chr$(13)
560 next i
600 rem
610 rem ..... unterprogrammaufruf
620 rem
630 el=.0000001
640 gosub 2000
650 if pl>0 then 700
660 print " Programmabbruch. Matrix singulaer ? "
670 goto 1999
700 rem
710 rem ..... ausgabe der datenpaare und der koeffizienten a(-1)...a(n-2)
720 rem
730 open 3,3: open4,4
740 for z=3 to 4
750 if z=3 then print#z, chr$(147):
       else print#z, chr$(13): print#4, chr$(13)
760 print#z, tab(15); " * * * Vorgegebene Fixpunkte der Fitfunktion * * *"
770 print#z, chr$(13)
780 if w1=1 then print#z, " Widerstand in Ohm ";
790 if w1=2 then print#z, " Leitwert in Millisiemens ";
800 print#z, " zugehoerige Temperatur in K "
810 print#z, chr$(13);
820 for i=1 to n
830 fm$=" #####"
840 print#z, using fm$, daten(0,i), daten(1,i)
850 next i
860 print#z, chr$(13)
870 print#z, " Die Koeffizienten sind : "
880 print#z, chr$(13);
890 for i=1 to n
900 print#z, " A(,right$(str$(i-2),2);") = ";
910 print#z, using "#####"; x(i)
920 next i
930 print#z, chr$(13)
940 next z
1000 rem
1010 rem ..... erstellen einer tabelle t(r) bzw. t(sigma)
1020 rem

```

```

1030 print " Sie koennen nun die erhaltene Fitfunktion mit beliebigen"
1040 print " Werten testen (STOP bei Eingabe eines negativen Wertes)"
1050 print chr$(13)
1060 print tab(60); "<RETURN>"
1070 wait 205, 255, 255: get d$
1080 print chr$(147)
1090 print " Tabelle von Funktionswerten der erhaltenen Fitfunktion : "
1100 print chr$(13);
1110 print#4, " Tabelle von Funktionswerten der erhaltenen Fitfunktion : "
1120 print#4, chr$(13);
1130 if wl=1 then print#4, " Widerstand in Ohm ";
1140 if wl=2 then print#4, " Leitwert in Millisiemens ";
1150 print#4, " zugehoerige Temperatur in K ";
1160 print#4, chr$(13);
1170 if wl=1 then input " Widerstand Ohm "; r
1180 if wl=2 then input " Leitwert Millisiemens "; s: r=1000/s
1190 if r<0 goto 1900
1200 t=x(1)/log(r)*log(10)+x(2)
1210 if n<3 goto 1250
1220 for i=3 to n
1230 t=t+(log(r)/log(10)) (i-2)*x(i)
1240 next i
1250 print chr$(145);
1260 print spc(40); "T = ";
1270 print using "###.###"; t
1280 if wl=1 then print#4, using fm$, r, 1/t
1290 if wl=2 then print#4, using fm$, s, 1/t
1300 goto 1170
1900 close 3: close 4
1910 print chr$(13)
1920 input " Wollen Sie die eingegebenen Fixpunkte modifizieren ? (y/n)"; c$
1930 if c$="y" then 380
1999 end
2000 rem
2010 rem ..... loesen des linearen gleichungssystems
2020 rem
2030 for i=1 to n
2040 for j=1 to n
2050 b(i,j)=a(i,j)
2060 next j
2070 next i
2080 d=1
2090 for t=1 to n-1
2100 u=abs(b(t,t))
2110 z(t)=t
2120 for i=t+1 to n
2130 ul=abs(b(i,t))
2140 if u>ul then 2170
2150 u=ul
2160 z(t)=i
2170 next i
2180 if z(t)=t then 2250
2190 d=-d
2200 for k=1 to n
2210 u=b(t,k)
2220 b(t,k)=b(z(t),k)
2230 b(z(t),k)=u
2240 next k
2250 d=d*b(t,t)
2260 if abs(b(t,t))>e1 then 2290
2270 pl=0
2280 return
2290 for i=t+1 to n
2300 b(i,t)=b(i,t)/b(t,t)
2310 for k=t+1 to n
2320 b(i,k)=b(i,k)-b(i,t)*b(t,k)
2330 next k
2340 next i
2350 next t
2360 d=d*b(n,n)
2370 if abs(b(n,n))>e1 then 2400
2380 pl=0
2390 return
2400 pl=1

```

```

2410 for i=1 to n
2420 x(i)=f(i)
2430 next i
2440 for t=1 to n-1
2450 if z(t)=t then 2490
2460 u=x(t)
2470 x(t)=x(z(t))
2480 x(z(t))=u
2490 next t
2500 for t=1 to n-1
2510 for i=t+1 to n
2520 x(i)=x(i)-b(i,t)*x(t)
2530 next i
2540 next t
2550 x(n)=x(n)/b(n,n)
2560 for i=n-1 to 1 step-1
2570 u=x(i)
2580 for k=i+1 to n
2590 u=u-b(i,k)*x(k)
2600 next k
2610 x(i)=u/b(i,i)
2620 next i
2630 return

```

* * * Vorgegebene Fixpunkte der Fitfunktion * * *

Leitwert in Millisiemens	zugehoerige Temperatur in K
4.4550e+00	0.493
6.4200e+00	0.655
1.2130e+01	1.175
1.7040e+01	1.697
5.5250e+01	7.230
1.2050e+02	20.400

Die Koeffizienten sind :

```

A(-1) = -2.37742745
A( 0) =  6.35278737
A( 1) = -5.58139320
A( 2) =  1.56327709
A( 3) =  0.13739587
A( 4) = -0.02022084

```

Tieftemperaturbereich

Tabelle von Funktionswerten der erhaltenen Fitfunktion :

Leitwert in Millisiemens	zugehoerige Temperatur in K
1.0000e-03	0.031
2.0000e-03	0.034
4.0000e-03	0.039
7.0000e-03	0.043
1.0000e-02	0.046
2.0000e-02	0.054
4.0000e-02	0.064
7.0000e-02	0.075
1.0000e-01	0.083
2.0000e-01	0.104
4.0000e-01	0.135
7.0000e-01	0.171
1.0000e+00	0.202
2.0000e+00	0.292
4.0000e+00	0.456
7.0000e+00	0.704
1.0000e+01	0.971
2.0000e+01	2.047
3.0000e+01	3.403
4.0000e+01	4.931

* * * Vorgegebene Fixpunkte der Fitfunktion * * *

Leitwert in Millisiemens	zugehoerige Temperatur in K
3.4290e+01	4.168
5.5250e+01	7.230
1.2050e+02	20.400
3.5336e+02	77.400

Die Koeffizienten sind :

A(-1) = -0.13910873
A(0) = 0.64393760
A(1) = -0.94003830
A(2) = 0.49770837

Hochtemperaturbereich

Tabelle von Funktionswerten der erhaltenen Fitfunktion :

Leitwert in Millisiemens	zugehoerige Temperatur in K
4.0000e+01	4.927
5.0000e+01	6.391
6.0000e+01	8.030
7.0000e+01	9.835
8.0000e+01	11.788
9.0000e+01	13.858
1.0000e+02	16.000
1.1000e+02	18.164
1.2000e+02	20.295
1.3000e+02	22.340
1.4000e+02	24.255
1.5000e+02	26.008
1.6000e+02	27.583

Anhang B.

Das Computerprogramm "RES", ebenfalls lauffähig auf Commodore 720, dient zur Auswertung der bei den Messungen des spezifischen Widerstands erhaltenen Schreiberregistrierungen. Es ist menügesteuert und folgendermaßen aufgebaut:

Nach einem vorbereitenden Teil (Zeile 100 bis 870) folgt je ein Block zum Einlesen der geometrischen Daten einer Probe (Zeile 1000 bis 1160) und der relevanten Versuchsparameter (Zeile 2000 bis 2170). Darauf folgen Programmteile zum Einlesen der aus der Schreiberregistrierung abzulesenden Daten für eine Reihe sinnvoll ausgewählter, vom Programm vorgegebener Leitwerte (Zeile 3000 bis 3430), für vorgegebene Temperaturwerte (Zeile 4000 bis 4180), für beliebige Leitwerte (Zeile 5000 bis 5180) und beliebige Temperaturwerte (Zeile 6000 bis 6170). Dabei rechnet das Programm "RES" unter Verwendung der mit dem Programm "TFIT" ermittelten, in den Vorbereitungsteil integrierten zwei Fitformeln (Zeile 450 und 460) Leitwerte in Temperaturwerte um. Aus den eingegebenen Werten der Schreiberregistrierung wird mit Hilfe der geometrischen Daten der Probe und der Versuchsparameter der spezifische Widerstand berechnet. Zum Abspeichern der Wertepaare dient das Datenfeld "daten". Weitere Programmteile zum Ausdrucken der gespeicherten Daten (Zeile 7000 bis 7280) auf einem angeschlossenen Printer vom Typ Commodore Mod. 8229, zum Ablegen der Dateien auf Diskette (Zeile 8000 bis 8700) unter Verwendung einer Diskettenstation vom Typ Commodore Mod. 8250 sowie zur graphischen Darstellung der Widerstands-Temperatur-Kurven (Zeile 9000 bis 10700) auf einem Plotter vom Typ Philips PM 8154 B vervollständigen das Programm "RES", das auf den folgenden Seiten abgedruckt ist. .

```

100 rem =====
110 rem
120 rem programm "res" zur auswertung von messungen des spezifischen
130 rem elektrischen widerstands in der heliumkanne oder im
140 rem entmagnetisierungskryostaten sowie zur graphischen darstellung
150 rem der resultate
160 rem
170 rem eingabe : versuchsparameter und schreiberregistrierung
180 rem datum : 29.6.87
190 rem
200 rem =====
400 rem
410 rem ..... vorbereitung
420 rem
430 dim daten(2,255,15), probe$(15)
440 a=log(10)
450 def fn e1(x)=1/(-2.37742745/log(x)*a+6.35278737-5.5813932*log(x)/a
+1.56327709*(log(x)/a)^2+.13739587*(log(x)/a)^3-.02022084*(log(x)/a)^4)
460 def fn e2(x)=1/(-.13910873/log(x)*a+.6439376-.9400383*log(x)/a
+.49770837*(log(x)/a)^2)
470 m=1
480 j=-1
700 rem
710 rem ..... menue
720 rem
730 print chr$(147)
740 print " M E N U E "
750 print chr$(13)
760 print " Andere Probe (1)"
770 print " Aenderung der Versuchsparameter (2)"
780 print " Einlesen vorgegebener Leitwerte (3)"
790 print " Einlesen vorgegebener Temperaturwerte (4)"
800 print " Einlesen beliebiger Leitwerte (5)"
810 print " Einlesen beliebiger Temperaturwerte (6)"
820 print " Ausdrucken der eingegebenen Werte (7)"
830 print " Dateibehandlung (8)"
840 print " Plotten (9)"
850 wait 205, 255, 255: get n
860 on n gosub 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000
870 goto 730
1000 rem
1010 rem ..... unterprogramm neue probe
1020 rem
1030 print chr$(147)
1040 j=j+1
1050 i=-1
1060 print " PROBE NR. "; j+1
1070 print chr$(13)
1080 input " Probenbezeichnung "; probe$(j)
1090 input " Probenlaenge mm "; l
1100 input " Probenbreite mm "; b
1110 input " Probendicke mm "; d
1120 print chr$(13)
1130 a$="n"
1140 input " Sind die Parameter in Ordnung (y/n)"; a$
1150 if a$<>"y" goto 1070
1160 return
2000 rem
2010 rem ..... unterprogramm aenderung der versuchsparameter
2020 rem
2030 print chr$(147)
2040 print " VERSUCHSPARAMETER FUER PROBE NR. "; j+1, probe$(j)
2050 print chr$(13)
2060 input " lock-in-Ausgangsspannung V "; u
2070 input " Vorwiderstand kohm "; r
2080 input " Trafoverstaerkung "; v
2090 input " lock-in-sensitivity mmvolt "; s
2100 input " Offset *full scale "; o
2110 input " y-Schreiberempfindlichkeit V/cm "; y
2120 print chr$(13)
2130 a$="n"
2140 input " Sind die Parameter in Ordnung (y/n)"; a$
2150 if a$<>"y" goto 2050
2160 scale=y*s*b*d*(r+.6)/(u*v*1)

```

```

2170 return
3000 rem
3010 rem ..... einlesen vorgegebener leitwerte
3020 rem
3030 data .003,.004,.005,.006,.007,.008,.01,.012,.015,.018,.022,.026
3040 data .03,.035,.04,.05,.06,.07,.08,.09,.1,.115,.13,.15
3050 data .175,.2,.225,.25,.3,.35,.4,.45,.5,.55,.6,.65
3060 data .7,.75,.8,.9,1.,1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.65,1.8
3070 data 2.,2.15,2.3,2.5,2.75,3.,3.25,3.5,3.75,4.,4.25,4.5
3080 data 4.75,5.,5.25,5.5,6.,6.5,7.,7.5,8.,8.5,9.,9.5
3090 data 10.,10.5,11.,11.5,12,12.5,13.,13.5,14.,14.5,15.,15.75
3100 data 16.5,17.25,18.,19.,20.,21.,22.,23.,24.,25.,26.,27.
3110 data 28.,29.,30.,31.,32.,33.,34.,35.,36.5,38.,40.,42.
3120 data 44.,46.,48.,50.,52.5,55.,57.5,60.,62.5,65.,67.5,70.
3130 data 72.5,75.,77.5,80.,82.5,85.,87.5,90.,92.5,95.,97.5,100.
3140 data 102.5,105.,107.5,110.,112.5,115.,117.5,120.,122.5,125.,127.5,130.
3150 data 132.5,135.,137.5,140.,142.5,145.,147.5,150.,152.5,155.,157.5,160.
3160 m=1
3200 print chr$(147)
3210 print " Es werden die Schreiberregistrierungen fuer eine Reihe sinn- "
3220 print " voll ausgewaehlter Leitwerte abgefragt. Die standardmaessige "
3230 print " Datendichte von ca. 50 Datenpaaren pro Temperaturdekade kann "
3240 print " durch Eingabe eines Reduktionsfaktors entsprechend verringert "
3250 print " werden. "
3260 input " Reduktionsfaktor ( def=1 ) gleich "; m
3270 restore
3280 trap 3420
3290 print chr$(147)
3300 read sigma
3310 print " Schreiberregistrierung mm bei sigma ="; sigma
3320 print chr$(145);
3330 print tab(53)
3340 input wert
3350 i=i+1
3360 daten(0,i,j)=sigma
3370 if sigma<50 then daten(1,i,j)=fn e1(1000/sigma):
      else daten(1,i,j)=fn e2(1000/sigma)
3380 daten(2,i,j)=(200.*o+wert)*scale
3390 if m<2 goto 3300
3400 for k=2 to m: read dummy: next k
3410 goto 3300
3420 trap
3430 return
4000 rem
4010 rem ..... unterprogramm einlesen vorgegebener temperaturwerte
4020 rem
4030 print chr$(147)
4040 tfact=1.05 m
4050 if i<0 then i=0
4060 if j<0 then j=0
4070 t=int(10*daten(1,i,j)*tfact)/10
4080 print " Erster einzulesender Temperaturwert (def="; t;") ";
4090 input t
4100 input " Groesster einzulesender Temperaturwert "; tmax
4110 print chr$(13)
4120 if t>tmax then return
4130 i=i+1
4140 daten(1,i,j)=t
4150 print " Schreiberregistrierung mm bei T =";t,
4160 input wert: daten(2,i,j)=(200.*o+wert)*scale
4170 t=int(10*t*tfact)/10
4180 goto 4120
5000 rem
5010 rem ..... unterprogramm einlesen beliebiger leitwerte
5020 rem
5040 print chr$(147)
5050 print " * * * Eingabe von Null bewirkt Ruecksprung zum Menue * * *"
5060 print chr$(13)
5070 print " Leitwert Millisiemens Schreiberregistrierung mm "
5080 print chr$(13);
5090 print tab(10)
5100 input sigma
5110 if sigma<=0 then return
5120 i=i+1

```

```

5130 daten(0,i,j)=sigma
5140 if sigma<50 then daten(1,i,j)=fn e1(1000/sigma):
      else daten(1,i,j)=fn e2(1000/sigma)
5150 print chr$(145);
5160 print tab(42)
5170 input wert: daten(2,i,j)=(200.*o+wert)*scale
5180 goto 5090
6000 rem
6010 rem ..... unterprogramm einlesen beliebiger temperaturwerte
6020 rem
6040 print chr$(147)
6050 print " * * * Eingabe von Null bewirkt Ruecksprung zum Menue * * *"
6060 print chr$(13)
6070 print "      Temperaturwert K      Schreiberregistrierung mm      "
6080 print chr$(13);
6090 print tab(10)
6100 input t
6110 if t<=0 then return
6120 i=i+1
6130 daten(1,i,j)=t
6140 print chr$(145);
6150 print tab(42)
6160 input wert: daten(2,i,j)=(200.*o+wert)*scale
6170 goto 6090
7000 rem
7010 rem ..... ausdrucken der eingegebenen werte
7020 rem
7030 print chr$(147)
7040 print "      A K T U E L L E   P R O B E N L I S T E      "
7050 print chr$(13)
7060 for k=1 to j+1
7070 print "      Probe Nr."; k, probe$(k-1)
7080 next k
7090 print chr$(13)
7100 input "Zu welcher Probe sollen die Daten ausgedruckt werden (0=Menue)"; nr
7110 if nr=0 then return
7120 open 4,4
7130 print#4, chr$(13): print#4, chr$(13)
7140 print#4, tab(30); "W E R T E T A B E L L E   Z U   P R O B E   N R ."; nr, probe$(nr-1)
7150 print#4, chr$(13)
7160 for k=1 to 4
7170 print#4, "      LEITWERT   TEMPERATUR   ROH(T)      ";
7180 next k
7190 print#4, chr$(13)
7200 fm$=" #.###      ###.###      ###.###      "
7210 k=0
7220 if daten(1,k,nr-1)=0 goto 7240
7230 print#4, using fm$; daten(0,k+dk,nr-1), daten(1,k+dk,nr-1), daten(2,k+dk,nr-1);
7240 k=k+1
7250 if k<=255 goto 7220
7260 print#4, chr$(13);
7270 close 4
7280 goto 7030
8000 rem
8010 rem ..... dateibehandlung
8020 rem
8030 print chr$(147)
8040 print "      Wollen Sie      "
8050 print "      eine Probendatei von Diskette lesen      (1)  "
8060 print "      eine Probendatei auf Diskette schreiben  (2)  "
8070 print "      eine Probendatei aendern                  (3)  "
8080 input "      zurueck ins Hauptprogramm                  (4)  "; da
8090 on da goto 8100, 8300, 8500, 8700
8100 print chr$(147)
8110 directory d0
8120 print chr$(13)
8130 input "Zu welcher Probe sollen die Daten gelesen werden "; lesen$
8140 open 8,8,3,"0:"+lesen$+",s,r"
8150 if ds<>0 then print "Fehler beim Oeffnen ! "; ds$: stop
8160 j=j+1
8170 probe$(j)=lesen$
8180 for i=0 to 255
8190 input#8, daten(0,i,j), daten(1,i,j), daten(2,i,j)
8200 if ds<>0 then print "Lesefehler ! "; ds$: stop

```

```

8210 next i
8220 close 8
8230 goto 8030
8300 print chr$(147)
8310 print "          A K T U E L L E   P R O B E N L I S T E          "
8320 print chr$(13)
8330 for k=1 to j+1
8340 print "      Probe Nr."; k, probe$(k-1)
8350 next k
8360 print chr$(13)
8370 input "Von welcher Probe sollen die Daten gespeichert werden "; sp
8380 open 8,8,3,"$0:" + probe$(sp-1) + ",s,w"
8390 for i=0 to 255
8400 print#8, daten(0,i,sp-1)
8410 print#8, daten(1,i,sp-1)
8420 print#8, daten(2,i,sp-1)
8430 if ds<>0 then print "   Schreibfehler ! "; ds$: stop
8440 next i
8450 close 8
8460 goto 8030
8500 print chr$(147)
8510 print "          A K T U E L L E   P R O B E N L I S T E          "
8520 print chr$(13)
8530 for k=1 to j+1
8540 print "      Probe Nr."; k, probe$(k-1)
8550 next k
8560 print chr$(13)
8570 input "Von welcher Probe sollen die Daten geaendert werden "; ae
8580 print chr$(13)
8590 input "      Neuer Probenname (def=alter Name) "; probe$(ae-1)
8600 print chr$(147)
8610 input "Nummer des zu aendernden Datenpunktes (0=<RETURN>) "; nu
8620 if nu=0 goto 8030
8630 input "      Leitwert          (def=alter Wert) "; daten(0,nu-1,ae-1)
8640 input "      Temperatur          (def=alter Wert) "; daten(1,nu-1,ae-1)
8650 input "      Roh(T)          (def=alter Wert) "; daten(2,nu-1,ae-1)
8660 print chr$(13);
8670 goto 8610
8700 return
9000 rem
9010 rem ..... einlesen der plotparameter
9020 rem
9030 print chr$(147)
9040 print "          A K T U E L L E   P R O B E N L I S T E          "
9050 print chr$(13)
9060 for k=1 to j+1
9070 print "      Probe Nr."; k, probe$(k-1)
9080 next k
9090 print chr$(13)
9100 input "Zu welcher Probe sollen die Daten geplottet werden (0=Menue)"; pl
9110 if pl=0 then return
9120 print chr$(147)
9130 print "      Festlegung des Koordinatensystems :          "
9140 print chr$(13);
9150 print "      Tmin K          (def="; x1; ")"
9160 print chr$(145); tab(40)
9170 input x1
9180 print "      Tmax K          (def="; x2; ")"
9190 print chr$(145); tab(40)
9200 input x2
9210 print "      Rohmin mmOhmcm (def="; y1; ")"
9220 print chr$(145); tab(40)
9230 input y1
9240 print "      Rohmax mmOhmcm (def="; y2; ")"
9250 print chr$(145); tab(40)
9260 input y2
9270 print chr$(13)
9280 roh0=0
9290 input "      abzuziehender Restwiderstand (def=0) "; roh0
9300 nfact=1
9310 input "      Widerstands-Normierungsfaktor (def=1) "; nfact
9320 print chr$(13)
9330 a$="n"
9340 input "          Sind die Parameter in Ordnung (y/n)"; a$

```

```

9350 if a$<>"y" goto 9120
9360 print chr$(147)
9370 print "          Art der Symbole :  "
9380 print "    Quadrat          (0)    "
9390 print "    Dreieck          (1)    "
9400 print "    Kreuz            (2)    "
9410 print "    Pluszeichen        (3)    "
9420 print "    Stern              (4)    "
9430 input "          Gewuenschte Symbolart      "; sa
9440 print chr$(13);
9450 print "          Farbe der Symbole :  "
9460 print "    schwarz          (1)    "
9470 print "    braun            (2)    "
9480 print "    rot              (3)    "
9490 print "    gruen            (4)    "
9500 print "    blau             (5)    "
9510 print "    violett          (6)    "
9520 input "          Gewuenschte Symbolfarbe "; sf
9530 print chr$(13);
9540 sg=30
9550 input "          Groesse der Symbole  0.1mm  (def=30)  "; sg
9560 print chr$(13);
9570 l$="n"
9580 input "          Durchgezogene Linie zwischen den Datenpunkten (y/n)  "; l$
9590 art$="m"+str$(sa)
9600 groesse$="z"+str$(sg)+" 0"+str$(sg)
9610 farbe$="f"+str$(sf)
10000 rem
10010 rem ..... plotten
10020 rem
10030 a=log(10)
10040 open 5,5
10050 poke 862,128
10060 print#5, "f1"
10070 print#5, "200/200hk"
10080 for i=1 to 3:print#5,"2300/200ik 2300/1800ik 200/1800ik 200/200ik":next i
10090 for x=int(log(x1)/a) to log(x2)/a
10100 x0=200+2100*(a*x-log(x1))/(log(x2)-log(x1))
10110 if (x0<200) or (x0>2300) then goto 10130
10120 punkt$=str$(int(x0+.5))+"/198": print#5, punkt$+"hk 0/-20ij"
10130 x0=200+2100*(a*x+log(3)-log(x1))/(log(x2)-log(x1))
10140 if (x0<200) or (x0>2300) then goto 10160
10150 punkt$=str$(int(x0+.5))+"/198": print#5, punkt$+"hk 0/-20ij"
10160 next x
10170 for x=int(y1) to y2 step 10 int(log(2*(y2-y1))/a)*.2
10180 y0=200+1600*(x-y1)/(y2-y1)
10190 if (y0<200) or (y0>1800) then goto 10210
10200 punkt$="198/"+str$(int(y0+.5)): print#5, punkt$+"hk -20/0ij"
10210 next x
10500 print#5, farbe$
10510 x0=200+2100*(log(daten(1,0,pl-1))-log(x1))/(log(x2)-log(x1))
10520 if (x0<200) or (x0>2300) then goto 10570
10530 y0=200+1600*((daten(2,0,pl-1)-roh0)*nfact-y1)/(y2-y1)
10540 if (y0<200) or (y0>1800) then goto 10570
10550 punkt$=str$(int(x0+.5))+"/"+str$(int(y0+.5))
10560 print#5, punkt$+"hki"+groesse$+art$
10570 k=1
10580 if daten(1,k,pl-1)=0 goto 10650
10590 x0=200+2100*(log(daten(1,k,pl-1))-log(x1))/(log(x2)-log(x1))
10600 if (x0<200) or (x0>2300) then goto 10650
10610 y0=200+1600*((daten(2,k,pl-1)-roh0)*nfact-y1)/(y2-y1)
10620 if (y0<200) or (y0>1800) then goto 10650
10630 punkt$=str$(int(x0+.5))+"/"+str$(int(y0+.5))
10640 if l$="y" then print#5, punkt$+"ik"+groesse$+art$:
      else print#5, punkt$+"hki"+groesse$+art$
10650 k=k+1
10660 if k<=255 goto 10580
10670 print#5, "f0"
10680 close 5
10690 poke 862,0
10700 goto 9030

```


ABBILDUNGEN

- 2.1. Die Gitterzelle der SE-Hexaboride
- 2.2. Niveauschema für die niedrig liegenden Multipletts von SE^{3+} -Ionen
- 2.3. Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die 4f-, 5s-, 5p- und 6s-Elektronen von Gd^{3+}
- 2.4. Veranschaulichung des Punktladungsmodells
- 2.5. Kristallfeldaufspaltung am Beispiel des Pr^{3+}
- 2.6. LLW-Diagramm und Matrixelemente $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_j \rangle|^2$ und $|\langle \Gamma_i | J_z | \Gamma_i \rangle|^2$ für Pr^{3+}
- 2.7. Winkelabhängige Ladungsverteilung $\rho(\vartheta, \varphi)$ der 4f-Elektronenzustände des freien Pr^{3+} -Ions
- 2.8. Winkelabhängige Ladungsverteilung $\rho(\vartheta, \varphi)$ der Kristallfeldzustände des Pr^{3+} -Ions in kubischer Umgebung
- 2.9. Spindichte $\rho(r)$ in Abhängigkeit vom Abstand zum magnetischen Ion für $J_{ex} < 0$
- 2.10. Kristallfeldübergang bei CeB_6 als Funktion der Temperatur
- 2.11. Spezifischer Widerstand von $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ als Funktion der Temperatur für $x \ll 1$
- 2.12. Kristallfeldschemata für CeB_6 , PrB_6 und NdB_6
- 3.1. Schematische Darstellung der Streuung eines Neutrons an einer Probe
- 3.2. Q-Abhängigkeit des magnetischen Formfaktors
- 3.3. Schematischer Aufbau des Flugzeitspektrometers IN6
- 3.4. Orientierung der Probe im Neutronenstrahl
- 3.5. Der ^4He -Entmagnetisierungskryostat

- 4.1. Flugzeitspektrum von CeB_6
- 4.2. Vergleich der Anregungsspektren von CeB_6 , $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$ und $\text{Ce}_{.10}\text{La}_{.90}\text{B}_6$
- 4.3. Niederenergetische Anregungsspektren in CeB_6 , PrB_6 und NdB_6
- 4.4. Anregungsspektren von CeB_6 für verschiedene Q-Bereiche
- 4.5. Anregungsspektren von PrB_6 für verschiedene Q-Bereiche
- 4.6. Anregungsspektren von NdB_6 für verschiedene Q-Bereiche
- 4.7. Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von CeB_6
- 4.8. Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von PrB_6
- 4.9. Temperaturabhängigkeit des Anregungsspektrums von NdB_6
- 4.10. Temperaturabhängigkeit der halben quasielastischen Linienbreite (HWHM) von CeB_6 und $\text{Ce}_{.50}\text{La}_{.50}\text{B}_6$
- 4.11. Der spezifische Widerstand von $\text{Pr}_{.25}\text{La}_{.75}\text{B}_6$
- 4.12. Der spezifische Widerstand von $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ unter Abzug des Restwiderstands
- 4.13. Die Widerstandsstufen bei $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$
- 5.1. Schematische Darstellung der Grundzustandsaufspaltung in CeB_6 , PrB_6 und NdB_6 für $T < T_N$
- 5.2. Konzentrationsabhängigkeit der Lage der Widerstandsstufen für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$
- 5.3. Konzentrationsabhängigkeit der Höhe $\Delta\rho$ der Widerstandsstufen für $\text{Pr}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$ und $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{B}_6$
- 5.4. Die magnetische Gitterzelle von CeB_6

TABELLEN

1. Ionische und magnetische Eigenschaften von SE-Ionen
2. Radiale und kristallfeldabhängige Eigenschaften von SE-Ionen
3. Übersicht über die Notation der Kristallfeldzustände
4. Quadrupolmomente Q_2 der SE^{3+} -Ionen
5. Auswahlregeln für die Streuung von Leitungselektronen an 4f-Elektronen in kubischer Umgebung
6. Übersicht über hergestellte und untersuchte Proben
7. Übersicht über die ermittelte Stufenhöhe $\Delta\rho$ und die Stufenlage $T_{\frac{\Delta\rho}{2}}$ für alle untersuchten Proben

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. Etourneau, J. of the Less-Common Metals, ed. Ch. J. Raab, **110**, 267 (1985)
- [2] L. Pauling und S. Weinbaum, Z. Kristallog. **87**, 181 (1934)
- [3] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau und P. Hagenmuller, Mater. Res. Bull. **11**, 947 (1976)
- [4] M. Kasaya, F. Iga, H. Yashima, T. Satoh, M. Ohashi, S. Nakaihand und T. Kasuya, J. Magn. Magn. Mat. **31-34**, 389 (1983)
- [5] Tran Minh Duc, G. Hollinger, Y. Jugnet, J. P. Mercurio, A. Berrada, J. Etourneau und P. Hagenmuller, Inst. Phys. Conf. Ser. 37, Institute of Physics, London, 1978, Chap. 5
- [6] P. F. Walch, D. E. Ellis und F. M. Mueller, Phys. Rev. **15**, 1859 (1977)
- [7] A. J. Arko, G. Grabtree, D. Karim, F. M. Mueller, L. R. Windmiller, J. B. Ketterson und Z. Fisk, Phys. Rev. **13**, 5240 (1976)
- [8] A. Hasegawa und A. Yanase, J. Phys. **F**, 1245 (1977)
- [9] T. Tanaka, T. Akahane, E. Bannai, S. Kawai, N. Tsuda und Y. Ishizawa, J. Phys. **C 9**, 1235 (1976)
- [10] A. Hasegawa und A. Yanase, J. Phys. (Paris), Colloq. C5, **41**, 377 (1980)
- [11] A. Hasegawa und A. Yanase, J. Phys. **C 12**, 5431 (1979)
- [12] G. Allard, Bull. Soc. chim. Fr. **51**, 1213 (1932)
- [13] K. Winzer, Z. Phys. B **40**, 199 (1980)
- [14] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. Hull und J. P. Maita, Science **159**, 530 (1968)
- [15] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau, F. Alexandre und J. B. Theeten, Duf. Sci. **72**, 177 (1978)

- [16] T. Kasuya, M. Kasaya, K. Takegahara, T. Fujita, T. Goto, A. Tamaki, M. Takigawa und H. Yasuoka, *J. Magn. Magn. Mat.* **31-34**, 447 (1983)
- [17] E. Zirngiebl, B. Hillebrands, S. Blumenröder, G. Güntherodt, M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter, K. Winzer und Z. Fisk, *Phys. Rev. B* **30**, 4052 (1984)
- [18] M. Loewenhaupt, *Physica B* **130**, 347 (1985)
- [19] A. J. Freeman und R. E. Watson, *Phys. Rev.* **127**, 2058 (1962)
- [20] K.-H. Hellwege, "Einführung in die Festkörperphysik", Springer Verlag, Berlin, 1981
- [21] M. T. Hutchings, in "Solid State Physics", Vol. **16**, ed. F. Seitz und D. Turnbull, Academic Press, New York, 1964
- [22] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. London* **A65**, 209 (1952)
- [23] K. R. Lea, M. J. M. Leask und W. P. Wolf, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1381 (1962)
- [24] H. A. Bethe, *Ann. Phys.* **3**, 133 (1929)
- [25] R. J. Birgeneau, *J. Phys. Chem. Solids* **33**, 59 (1972)
- [26] H. Happel, *Dissertationsarbeit*, Frankfurt/M., 1975
- [27] U. Walter, *Dissertationsarbeit*, Köln, 1985
- [28] M. A. Ruderman und C. Kittel, *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954)
- [29] T. Kasuya, *Progr. Theor. Phys. Kyoto* **16**, 45 (1956)
- [30] K. Yoshida, *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957)
- [31] P. Fulde, L. L. Hirst und A. Luther, *Z. Phys.* **230**, 155 (1979)
- [32] G. T. Trammel und E. R. Seidel, *Colloques. int. C.N.R.S.* **2**, 559 (1969)
- [33] L. L. Hirst, *Adv. Phys.* **27**, 231 (1978)

- [34] P. Fulde und I. Peschel, *Adv. Phys.* **21**, 1 (1972)
- [35] M. Loewenhaupt, J. M. Carpenter und C.-K. Loong, *J. Magn. Magn. Mat.* **52**, 245 (1985)
- [36] M. Loewenhaupt und M. Prager, Crystal Fields in PrB_6 und NdB_6 , *Z. Phys. B* **40**, 195 (1986)
- [37] J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **33**, 1667 (1985)
- [38] Stephen W. Lovesey, *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Vol. 1 und 2, Clarendon Press, Oxford, 1984
- [39] G. E. Bacon, *Neutron diffraction*, Clarendon Press, Oxford, 1962
- [40] P. Fulde, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", ed. K. A. Gscheidner und L. Eyring, North-Holland Publishing Company, 1978
- [41] R. Elliott, *Phys. Rev.* **94**, 564 (1954)
- [42] M. J. Sablik, H. H. Teitelbaum und P. M. Levy, *AIP Conf. Proc.* **10**, 548 (1972)
- [43] Z. Fisk und D. C. Johnston, *Solid State Commun.* **22**, 359 (1977)
- [44] O. V. Lounasmaa, "Experimental Principles and Methods below 1 K", Academic Press, 1974
- [45] H. Frey und R. A. Haefer, "Tieftemperaturtechnologie", VDI-Verlag, 1981
- [46] G. White, "Experimental techniques in low temperature physics", Clarendon Press, 1979
- [47] K. Winzer, private Mitteilung
- [48] E. Zirngiebl, *Dissertationsarbeit*, Köln, 1985
- [49] K. Winzer, private Mitteilung

DANKSAGUNG

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Winzer und Herrn Priv.-Doz. Dr. M. Loewenhaupt, die diese Arbeit gemeinsam angeregt und sowohl durch intensive Betreuung als auch durch großzügige Gewährung von Handlungsfreiheit stetig gefördert haben.

Herrn Prof. Dr. G. von Minnigerode und Herrn Prof. Dr. T. Springer danke ich für die freundliche Aufnahme am 1. Physikalischen Institut der Universität Göttingen bzw. am Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich.

Herr Dr. E. Holland-Moritz und Herr Dr. B. Frick haben die Durchführung und Auswertung der Neutronenstreuemessungen mit Rat und Tat unterstützt. Mit Frau G. Pofahl und Herrn W. Weber habe ich einige wertvolle Diskussionen führen können.

Neben allen anderen Göttinger Mitarbeitern danke ich Frau S. Schneider, Herrn U. Geyer und Herrn A. Mehrrens für ihren Beitrag zu einer von Hilfsbereitschaft und Humor geprägten Arbeitsatmosphäre.

Stellvertretend für alle Freunde in der Kernforschungsanlage Jülich möchte ich besonders Herrn Dr. B. Alefeld und Herrn R. Schätzler erwähnen, denen ich meine Kontakte zum Institut für Festkörperforschung verdanke.

Herrn F. Joswig sowie allen Mitarbeitern der Abteilung Programmberatung in Jülich danke ich für ihre technische Hilfe.

